

## PCT

### NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark  
Office  
Box PCT  
Washington, D.C.20231  
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing:

24 February 2000 (24.02.00)

International application No.:

PCT/JP99/04235

Applicant's or agent's file reference:

E4730-00

International filing date:

05 August 1999 (05.08.99)

Priority date:

10 August 1998 (10.08.98)

Applicant:

KATO, Jinichiro et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

30 September 1999 (30.09.99)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was



was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

J. Zahra

Telephone No.: (41-22) 338.83.38



3 T  
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference E4730-00	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP99/04235	International filing date (day/month/year) 05 August 1999 (05.08.99)	Priority date (day/month/year) 10 August 1998 (10.08.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08L 73/00, C08J 3/03, D01F 6/28		
Applicant ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>

Date of submission of the demand 30 September 1999 (30.09.99)	Date of completion of this report 10 February 2000 (10.02.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.





## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/04235

## I. Basis of the report

## 1. With regard to the elements of the international application:\*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the claims:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

## 2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

## 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/04235

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-13	YES
	Claims	14-19	NO
Inventive step (IS)	Claims	1-13	YES
	Claims	14-19	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-19	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

Document 1 (JP, 8-508519, A) describes polyketone fibers produced from an alternating polyketone polymer consisting of carbon monoxide and ethene units, the use of the fibers, for example, in automobile tires, and the use of a polyketone polymer containing 22 ppm or less of palladium for producing polyketone fibers (in an example). Since the subject matters of claims 14-19 are not substantially different from the invention described in document 1, they do not appear to be novel.

The polyketone solution, the method of producing polyketone fibers using the solution, and the polyketone fibers obtained by the method, as the subject matters of claims 1-13, are neither described in any of the documents cited in the ISR nor obvious to a person skilled in the art.





PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08L 73/00, C08J 3/03, D01F 6/28</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/09611</p> <p>(43) 国際公開日 2000年2月24日(24.02.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04235</p> <p>(22) 国際出願日 1999年8月5日(05.08.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/236595 1998年8月10日(10.08.98) JP 特願平11/72091 1999年3月17日(17.03.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜一丁目2番6号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 加藤仁一郎(KATO, Jinichiro)[JP/JP] 〒882-0036 宮崎県延岡市桜園町34 東旭アパート333 Miyazaki, (JP) 森田 徹(MORITA, Toru)[JP/JP] 〒882-0051 宮崎県延岡市富美山町338-83 Miyazaki, (JP) 藤枝 清(FUJIEDA, Kiyoshi)[JP/JP] 〒882-0024 宮崎県延岡市牧町4707-2 Miyazaki, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.) 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: POLYKETONE SOLUTION</p> <p>(54)発明の名称 ポリケトン溶液</p> <p>(57) Abstract A solution in a solvent of a polyketone which is a copolymer of carbon monoxide with an olefin, wherein at least 90 wt.% of the copolymer is accounted for by carbon monoxide units and olefin units and the solvent is an aqueous solution of at least one member selected from the group consisting of a zinc salt, calcium salt, thiocyanate, and iron salt.</p>		



Am

EP



PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 E 4 7 3 0 - 0 0	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 9 9 / 0 4 2 3 5	国際出願日 (日.月.年) 0 5 . 0 8 . 9 9	優先日 (日.月.年) 1 0 . 0 8 . 9 8
出願人(氏名又は名称)  旭化成工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 \_\_\_\_\_ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。





## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>8</sup> C 08 L 73/00, C 08 J 3/03, D 01 F 6/28

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>8</sup> C 08 L 73/00, C 08 J 3/03, D 01 F 6/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年  
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年  
 日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 8-508519, A (アクゾ ノーベル ナムローゼ フェンノートシャップ) 10. 9月. 1996 (10. 09. 96) 特許請求の範囲及び実施例&WO, 94/20562, A&EP, 687281, A&BR, 9405881, A&CN, 1118602, A	14-19
A	J P, 4-261463, A (シェル・インターナショナル・リサーチ・マートスハツベイ・ベー・ヴェー) 17. 9月. 1992 (17. 09. 92) 特許請求の範囲&US, 5066701, A&CN, 1065078, A&AU, 641280, B&EP, 478088, B&DE, 69111732, T2&ES, 2076460, T2	1-19

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 10. 99

国際調査報告の発送日

09.11.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉澤 英一

4 J

9543

電話番号 03-3581-1101 内線 3493





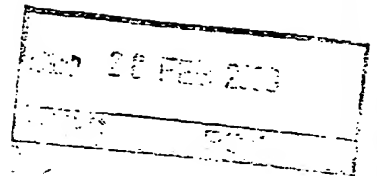


特 許 協 力 条 約

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
[PCT36条及びPCT規則70]



出願人又は代理人 の書類記号 E4730-00	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP99/04235	国際出願日 (日.月.年) 05.08.99	優先日 (日.月.年) 10.08.98
国際特許分類 (IPC) Int.Cl <sup>7</sup> C08L73/00, C08J3/03, D01F6/28		
出願人(氏名又は名称) 旭化成工業株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。
- ☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。  
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)  
この附属書類は、全部で        ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
  - II ☐ 優先権
  - III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
  - IV ☐ 発明の単一性の欠如
  - V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
  - VI ☐ ある種の引用文献
  - VII ☐ 国際出願の不備
  - VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 30.09.99	国際予備審査報告を作成した日 10.02.00	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 吉澤 英一	4 J 9543
電話番号 03-3581-1101 内線 3493		

様式PCT/IPEA/409(表紙)(1998年7月)



## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に  
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 出願時に提出されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 出願時に提出されたもの  
 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならない、本報告に添付する。)





## V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

## 1. 見解

新規性(N)	請求の範囲	1-13	有
	請求の範囲	14-19	無
進歩性(IS)	請求の範囲	1-13	有
	請求の範囲	14-19	無
産業上の利用可能性(IA)	請求の範囲	1-19	有
	請求の範囲		無

## 2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

国際調査報告で示した文献1(JP, 8-508519, A)には、一酸化炭素とエテン単位からなる交互するポリケトンポリマーより製造されるポリケトン繊維、更に、該繊維を自動車のタイヤ等に用いること、及び、実施例においてポリケトン繊維を製造するためのポリケトンポリマーとして22ppmより少ない量のパラジウムを含んだものを使用すること、が記載されており、請求の範囲14-19に記載された発明と上記文献1に記載された発明とは実質的に差異はなく、よって、新規性を有しない。

請求の範囲1-13に記載された発明の、ポリケトンの溶液、該溶液を用いたポリケトン繊維の製造方法、及び、該方法で得られたポリケトン繊維については、国際調査報告に列記されたいずれの文献にも記載されておらず、また、当業者にとって自明なものでもない。



1  
2  
3



P.B.5818 - Patentlaan 2  
2280 HV Rijswijk (ZH)  
☎ +31 70 340 2040  
TX 31651 epo nl  
FAX +31 70 340 3016

Europäisches  
Patentamt

Zweigstelle  
in Den Haag  
Recherchen-  
abteilung

European  
Patent Office

Branch at  
The Hague  
Search  
division

Offic européen  
des brevets

Département à  
La Haye  
Division de la  
recherche

von Kreisler, Alek, Dipl.-Chem.  
Patentanwälte,  
von Kreisler-Selting-Werner,  
Bahnhofsvorplatz 1 (Deichmannhaus)  
50667 Köln  
ALLEMAGNE

AK	Sg	W	Da	Hi	HP	ME	TW	JH	KB
22. JAN. 2002									
CS	K								

Datum/Date

18.01.02

Zeichen/Ref./Réf. AvK/eo 010173ep	Anmeldung Nr./Application No./Demande n°/Patent Nr./Patent No./Brevet n°. 99935071.3-2102-JP9904235
Anmelder/Applicant/Demandeur/Patentinhaber/Proprietor/Titulaire Asahi Kasei Kabushiki Kaisha	

## COMMUNICATION

The European Patent Office herewith transmits as an enclosure the European search report for the above-mentioned European patent application.

If applicable, copies of the documents cited in the European search report are attached.

☒ Additional set(s) of copies of the documents cited in the European search report is (are) enclosed as well.

## REFUND OF THE SEARCH FEE

If applicable under Article 10 Rules relating to fees, a separate communication from the Receiving Section on the refund of the search fee will be sent later.





European Patent  
Office

**SUPPLEMENTARY  
EUROPEAN SEARCH REPORT**

Application Number  
**EP 99 93 5071**

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.7)
P,X	WO 99 18143 A (SHELL INT RESEARCH) 15 April 1999 (1999-04-15) * page 3, line 35 - page 4, line 25 * * page 5, line 29 - page 6, line 7 * * page 6, line 15 - line 27 * * page 6, line 28 - line 31 * * page 7, line 3 - line 11 * * page 8, line 29 - line 35 * ----	1-4, 8-10,13	C08L73/00 C08J3/03 D01F6/28 D01F6/76
A	US 5 407 982 A (ASH CARLTON E) 18 April 1995 (1995-04-18) * the whole document * ----	1-19	
A	US 5 820 806 A (CLOOS PETER JEROEN ET AL) 13 October 1998 (1998-10-13) * the whole document * -----	1-19	
			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.7)
			D01F
The supplementary search report has been based on the last set of claims valid and available at the start of the search.			
Place of search <b>MUNICH</b>		Date of completion of the search <b>10 January 2002</b>	Examiner <b>Marquis, D</b>
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS			
X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document		T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons ..... & : member of the same patent family, corresponding document	

1

**ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT  
ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO.**

EP 99 93 5071

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

10-01-2002

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9918143 A	15-04-1999	WO 9918143 A2	15-04-1999
		US 5955019 A	21-09-1999
US 5407982 A	18-04-1995	AU 683515 B2	13-11-1997
		AU 1066395 A	06-06-1995
		CA 2176937 A1	26-05-1995
		CN 1135229 A ,B	06-11-1996
		WO 9514056 A1	26-05-1995
		EP 0729488 A1	04-09-1996
		JP 9505106 T	20-05-1997
US 5820806 A	13-10-1998	AT 167534 T	15-07-1998
		BR 9405807 A	19-12-1995
		CN 1116435 A	07-02-1996
		DE 69411146 D1	23-07-1998
		DE 69411146 T2	07-01-1999
		WO 9416127 A1	21-07-1994
		EP 0679201 A1	02-11-1995
		ES 2120008 T3	16-10-1998
		JP 8507328 T	06-08-1996
		RU 2121017 C1	27-10-1998





<b>(51) 国際特許分類6</b> <b>C08L 73/00, C08J 3/03, D01F 6/28</b>	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> <b>WO00/09611</b>  <b>(43) 国際公開日</b> 2000年2月24日 (24.02.00)
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP99/04235 <b>(22) 国際出願日</b> 1999年8月5日 (05.08.99) <b>(30) 優先権データ</b> 特願平10/236595      1998年8月10日 (10.08.98)      JP 特願平11/72091      1999年3月17日 (17.03.99)      JP  <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜一丁目2番6号 Osaka, (JP) <b>(72) 発明者 ; および</b> <b>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)</b> 加藤仁一郎(KATO, Jinichiro)[JP/JP] 〒882-0036 宮崎県延岡市桜園町34 東旭アパート333 Miyazaki, (JP) 森田 徹(MORITA, Toru)[JP/JP] 〒882-0051 宮崎県延岡市富美山町338-83 Miyazaki, (JP) 藤枝 清(FUJIEDA, Kiyoshi)[JP/JP] 〒882-0024 宮崎県延岡市牧町4707-2 Miyazaki, (JP)		<b>(74) 代理人</b> 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.) 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo, (JP)  <b>(81) 指定国</b> JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)  添付公開書類 国際調査報告書
<b>(54) Title: POLYKETONE SOLUTION</b>  <b>(54) 発明の名称</b> ポリケトン溶液  <b>(57) Abstract</b> A solution in a solvent of a polyketone which is a copolymer of carbon monoxide with an olefin, wherein at least 90 wt.% of the copolymer is accounted for by carbon monoxide units and olefin units and the solvent is an aqueous solution of at least one member selected from the group consisting of a zinc salt, calcium salt, thiocyanate, and iron salt.		

一酸化炭素とオレフィンの共重合体であるポリケトン溶液において、該共重合体の90重量%以上が一酸化炭素ユニットとオレフィンユニットであり、溶剤が亜鉛塩、カルシウム塩、チオシアン酸塩、及び鉄塩からなる群から選ばれた少なくとも1種の水溶液である上記ポリケトン溶液。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI セリヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF ブルギナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN キニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW キニア・ビサオ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	共和国	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HC ハンガリー	ML マリ	TT トリニダード・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	MN モンゴル	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MW マラウイ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	VN ヴィエトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	YC ユーゴスラビア
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウェー	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュージーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	



## 明 細 書

## ポリケトン溶液

## 5 技術分野

本発明は、ポリケトン溶液及びそれを用いた繊維とその製造方法に関する。更に、詳しくは、低毒性、不燃性、紡糸安定性及び溶剤回収性に優れ、かつ安価なポリケトン溶液と、該溶液を用いた湿式紡糸法及び該方法により得られた繊維に関するものである。

## 10 背景技術

近年、一酸化炭素とエチレン、プロピレンのようなオレフィンとをパラジウムやニッケルといった遷移金属錯体を触媒として用いて重合させることにより、一酸化炭素と該オレフィンとが実質的に交互共重合したポリケトンが得られるようになった（工業材料、12月号、第5ページ、1997年）。ポリケトンを産業

- 15 資材用繊維として応用する検討が多く研究者によってなされ、高強度、高弾性率、高温での寸法安定性、接着性、耐クリープ特性を活かした、タイヤコード、ベルト等の補強繊維、コンクリート補強用繊維といった複合材料用繊維への応用が期待されている。

- 20 ポリケトンは熔融すると熱架橋しやすいので、繊維を作る場合、湿式紡糸を適用することが好ましい。特に、高度な力学物性を発現できる実質的に一酸化炭素とエチレンのみから得られてなるポリケトン（ポリ（1-オキシトリメチレン）、以下、ECOと略記する）は、熱架橋しやすいために熔融紡糸が、極めて困難であり、実質的に湿式紡糸でしかその繊維を得ることができない。

- 25 ポリケトンを湿式紡糸する場合、用いる溶媒としてはヘキサフルオロイソプロパノールや、m-クレゾール、レゾルシン／水といったフェノール系溶剤、レゾルシン／カーボネートといった有機溶剤が知られている。しかしながら、これらの溶剤は、工業的規模で実施するにはいずれも大きな問題があった。

例えば、特開平2-112413号公報及び特表平4-505344号公報には、脂肪族ポリケトンの湿式紡糸法が開示されており、溶剤としてヘキサフルオ

- ロイソプロパノール、m-クレゾール及びこれらの混合物を用いることが開示されている。特に特表平4-505344号公報には、これらの溶剤を包含する溶剤の特性として、双極子モーメントが $3 \times 10^{-30} \sim 9 \times 10^{-30}$ クーロン・メートル、ヒルデブランド溶解度パラメーターが $1.6 \sim 2.7 \text{ MPa}^{-1/2}$ である溶剤がポリケトンの溶媒になることを開示している。しかしながら、ヘキサ
- 5 ソフルオロプロパノールは極めて高価であり、回収でのわずかなロスを考えても工業的に全く採算が取れないこと、また毒性が高く、沸点が低いため紡糸設備を完全密閉型にする必要があることから工業的に使用することはできない。また、m-クレゾールは、脂肪族ポリケトンの溶剤となり得るが、溶解力が乏しくヘキサ
- 10 サフルオロイソプロパノールとの共用が必須となること、また毒性が高く、かつフェノール臭が強いので紡糸設備を完全密閉型にする必要がある。更にこれらの溶剤を用いて得られた繊維の力学物性が低く、またこれらの溶剤を用いた溶液からの脱溶媒速度が余りにも低いために、紡糸速度を高くすると繊維化が困難となる場合もあった。
- 15 また、特開平4-228613号公報、特表平7-508317号公報、及び特表平8-507328号公報には、少なくとも一つは芳香族アルコールである溶剤を用いることが開示されており、具体的な例としてレゾルシン/水、フェノール/アセトン、ヒドロキノン/プロピレンカーボネート、レゾルシン/プロピレンカーボネートが示されている。しかしながら、これらの芳香族アルコールも
- 20 毒性が高く、かつフェノール臭が強いので紡糸設備を完全密閉型にする必要があり、更に可燃性有機溶剤を共溶剤として用いる場合には防爆設備が必要となる。また、ECOのこれらの溶剤に対する溶解性は必ずしも十分ではなく、得られるドープのポリマー濃度が上げられず、高強度が得にくかった。また、レゾルシン/水では水凝固では脱溶媒速度が遅すぎるために、メタノールを凝固浴に使用せ
- 25 ざるを得ず、紡糸設備や溶媒回収設備がやはり高価で煩雑な設備を使用しなくてはならなかった。

本発明が解決しようとする課題は、上記で述べた公知のポリケトン溶剤では達成されていない、低毒性、不燃性、紡糸安定性、溶剤回収性に優れ、かつ安価な、工業的に湿式紡糸に適用できるポリケトン溶液、該ポリケトン溶液に湿式紡糸を

適用したポリケトン繊維の製造方法、ならびにポリケトン繊維を提供することである。

#### 発明の開示

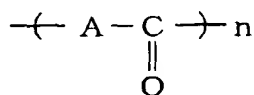
本発明者らは、上記課題を解決するために、数多くの溶剤についてポリケトン  
5 の溶解性を詳細に検討した結果、ポリケトンが疎水性であるにもかかわらず、極めて限られた特定の塩を含む水溶液にポリケトンが溶解することを見だし、更に検討の結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、一酸化炭素とオレフィンの共重合体であるポリケトンの  
10 溶液において、該共重合体の90重量%以上が一酸化炭素ユニットとオレフィンユニットであり、溶剤が亜鉛塩、カルシウム塩、チオシアン酸塩、及び鉄塩からなる群から選ばれた少なくとも1種の水溶液である上記ポリケトンの溶液及びそれを用いたポリケトン繊維の製造方法並びにポリケトン繊維に関する。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明で用いるポリケトンは、90重量%以上が一酸化炭素ユニットとオレフ  
15 インユニットからなる共重合体である。ここで、一酸化炭素ユニットは一酸化炭素が反応して生成するカルボニル基を指し、オレフィンユニットはオレフィンが反応して生成するアルキレン基である。従って、本発明に用いるポリケトンは、90重量%以上がカルボニル基とアルキレン基からなるポリマーである。このアルキレン基の水素は水酸基、カルボキシル基、エステル基、エーテル基、ハロゲン  
20 ン元素等で置換されていてもよい。10重量%未満であればケトン以外のユニットを有していてもよい。一酸化炭素ユニットとオレフィンユニットはランダムでも交互でもよいが、繊維としての強度、弾性率、接着性、寸法安定性、耐クリープ性、耐光性が優れるという点で、構造式(1)に示す一酸化炭素とオレフィンが交互共重合してなるポリケトンが特に好ましい。

#### 25 構造式(1)



ここで、Aはアルキレン基を示す。

30 すなわち、この好ましい構造式(1)のポリケトンは、一酸化炭素由来のカル

ボニル基がオレフィン由来のアルキレン基と交互に配列されているポリマーである。このポリマー中には部分的にカルボニル基同士、アルキレン基同士が繋がっていてもよいが、95重量%以上が一酸化炭素とオレフィンの完全交互共重合体、すなわち、アルキレン基の次にはカルボニル基が結合し、カルボニル基の次にはアルキレン基が結合する共重合体からなるポリケトンであることが耐熱性、耐光性を向上させる観点から好ましい。もちろん、ポリマー中の一酸化炭素とオレフィンが完全交互共重合した部分の含有率は高ければ高いほどよく、好ましくは97重量%以上であり、最も好ましくは100重量%である。

また、本発明に用いるポリケトンは、一酸化炭素と1種のオレフィンとのコポリマーであっても、2種以上のオレフィンとの共重合ポリマーであってもよい。用いるオレフィンの具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、ドデセン、スチレン、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル、ウンデセン酸、ウンデセノール、6-クロロヘキセン、N-ビニルピロリドン等が挙げられる。これらのオレフィンをを用いて得られるポリケトンとしては、実質的に一酸化炭素とエチレンのみの交互共重合単位から構成されるポリケトンが、高強度、高弾性率、高温での寸法安定性が優れるという観点から最も好ましい。また、本発明の溶剤への溶解性が特に優れているという観点から、ポリケトンを構成するオレフィンとして0.1～10モル%、好ましくは4～8モル%のプロピレンを含んだ、一酸化炭素とエチレンの交互共重合単位と一酸化炭素とプロピレンの交互共重合単位とが混在したポリケトンが好ましい。

また、これらのポリケトンは、目的に応じて酸化防止剤、ゲル化抑制剤、艶消し剤、難燃剤、紫外線吸収剤、蛍光増白剤、金属石鹼等の添加剤を含んでもよい。

本発明に用いるポリケトンの製造方法については、公知の方法をそのまま、あるいは修正して用いることができる。例えば、一酸化炭素とエチレンやプロピレン等のオレフィンとを、パラジウム、ニッケル、コバルト等の第VIII族遷移金属化合物、構造式(2)で示されるリン系二座配位子及び、 $pK_a$ が4以下の酸のアニオンからなる触媒の存在下で重合させて、本発明に用いるポリケトンを合成す

ることができる。



(ここで、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は異種又は同種の炭素数1～30の有機基であり、 $R$ は炭素数2～5の有機基である。)

- 5 第Ⅷ族遷移金属化合物としては、パラジウム、ニッケル、コバルト、鉄、ロジウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウム、白金等が挙げられるが、重合活性の観点からパラジウム、ニッケル、コバルトが好ましく、特に好ましくはパラジウムである。触媒はカルボン酸塩、特に酢酸塩として用いるのが好ましい。

- また、構造式(2)のリン系二座配位子については、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ が未置換のフェニル基、あるいは、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ の少なくとも1つが、フェニル基に結合しているリン元素に対してオルトの位置にある1つ以上のアルコキシ基を含むフェニル基であることが好ましい。また、2つのリン原子を結ぶ $R$ は、トリメチレン基であることが好ましい。 $pK_a$ が4以下の酸としては、トリフルオロ酢酸、ジフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、 $p$ -トルエンスルホン酸  
15 等が挙げられる。

本発明に用いるポリケトン製造方法の具体例を以下に例示する。

- 重合は、メタノール、エタノールのような低級アルコール中に、パラジウム、ニッケル、コバルト等の第Ⅷ族遷移金属化合物、構造式(2)で示されるリン系二座配位子、及び $pK_a$ が4以下の酸のアニオンからなる触媒を添加し、この溶  
20 液に一酸化炭素とオレフィンを導入させて行う。一酸化炭素とオレフィンのモル比は、5:1～1:2が好ましい。触媒に用いる第Ⅷ族遷移化合物は、重合に用いるオレフィン1モル当たり、 $10^{-8}$ ～0.1モル量相当の金属元素量にすることが触媒活性の観点から好ましい。とりわけ、得られるポリケトン中にパラジウム、ニッケル及びコバルトが総量としてポリケトン中に100ppm以下でし  
25 か含有されないように、仕込みの第Ⅷ族遷移金属化合物の量を設定することが本発明の目的を達成するためには好ましい。また、構造式(2)で示されるリン系二座配位子は、第Ⅷ族遷移金属化合物1モル当たり0.1～20モル、好ましくは1～3モル使用することが重合活性の観点から好ましい。また、 $pK_a$ が4以下の酸は、第Ⅷ族遷移金属化合物1グラム原子当たり0.01～150当量が好

- ましく、特に好ましくは1～50当量である。また、重合は、50～150℃、圧力は4～10MPaで、通常10分～20日間行うことが好ましい。また、重合中の触媒活性を維持するために、また、得られたポリケトン耐熱性を高くするために、1,4-ベンゾキノン、1,4-ナフトキノン等のキノンを触媒金属
- 5 元素のモル数に対して、0.1～100倍添加してもよい。

得られたポリケトン含有組成物は、濾過した後、触媒、キノンを洗い流すために洗浄を行った後、乾燥し単離する。

- また、ポリケトンの製造は、上記で示した触媒を、ポリマー、無機粉体等に担持させ、いわゆる気相重合で行ってもよく、この方法はポリケトンに触媒が残りにくいのでむしろ好ましい方法である。
- 10

- こうして得られたポリケトンは元素分析等を行い、ポリケトン中に含まれるパラジウム、ニッケル及びコバルトの元素量を測定し、その総量が100ppm以下であればそのまま後述する紡糸工程へ供することができる。しかしながら、100ppmを超える場合、ポリケトン中に含まれるパラジウム、ニッケル及びコ
- 15 バルトの量を低減する操作を行うことが推奨される。これらの金属の量を低減する方法としては、特に制限はないが、例えば得られたポリケトンを、溶媒を用いて1～20回、繰り返し洗浄し、パラジウム、ニッケル及びコバルトの量を100ppm以下にする方法、その他の方法として、溶媒中にポリケトンを分散させ一酸化炭素やリン系配位子を導入して、金属カルボニル錯体や金属リン錯体を生
- 20 成させ、金属を溶出させる方法等が挙げられる。上記方法に用いられる溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、ペンタン、ヘキサン、石油エーテル等の炭化水素等が挙げられる。洗浄温度は特に制限されないが、例えば0～80℃である。洗浄時間も制限
- 25 されないが、例えば一回当たり10秒～1時間である。こうして洗浄操作を行って、再度パラジウム、ニッケル及びコバルトの量を測定し、その総量が100ppm以下であれば、紡糸工程へ供することができる。

本発明のポリケトン溶液は、一酸化炭素とオレフィンの共重合体であるポリケトンの溶液において、該共重合体の90重量%以上が一酸化炭素ユニットとオレ

フィンユニットであり、溶剤が亜鉛塩、カルシウム塩、チオシアン酸塩及び、鉄塩からなる群から選ばれた少なくとも1種の水溶液である溶液である。ここで、溶液とはポリケトンが溶解している、塩を含む水溶液であり、溶剤とはポリケトンを溶解するための、塩が溶解した水溶液である。なお、これらの水溶液のヒル

- 5 デブランド溶解度パラメーターは  $4.7 \text{ MPa}^{-1/2}$  以上となる。亜鉛塩、カルシウム塩、チオシアン酸塩、及び鉄塩としては、水に対して30重量%以上、好ましくは50重量%以上溶解するものが好ましい。具体的には、亜鉛塩としては、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、亜塩素酸亜鉛等があり、カルシウム塩としては、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム、塩化カルシウム等
- 10 があり、チオシアン酸塩としては、チオシアン酸亜鉛、チオシアン酸アルミニウム、チオシアン酸アンモニウム、チオシアン酸カルシウム、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸マグネシウム、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸バリウム等があり、鉄塩としては、臭化鉄、ヨウ化鉄、塩化鉄等がある。これらの塩のうち、ポリケトンの溶解性、溶媒のコスト、水溶液の安定性の点で塩化亜鉛、臭
- 15 化亜鉛、ヨウ化亜鉛、臭化カルシウムがさらに好ましく、特に好ましくは塩化亜鉛である。

- また、本発明のポリケトン溶液には、溶解性向上、コストダウンやポリケトン溶液の安定性等を目的として、複数の塩を混合してもかまわないし、むしろ溶解性を高める観点から好ましい方法である。また、本発明の目的を阻害しない範囲
- 20 で他の無機物、有機物を含んでいてもよい。例えば、ポリケトン以外のポリマー及び／又は有機物を含んでいてもよい。これらの含有量としては特に制限はないが、通常70重量%以下である。

- 溶液に用いる水については、工業的に用いることが可能なものであれば特に制限はなく、飲料水、河川水、イオン交換処理水等、任意のものが使用できる。更
- 25 に、ポリケトンを溶解する能力を阻害しない範囲で、通常は水の50重量%以内で、メタノール、エタノール、エチレングリコール、アセトン、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等の有機溶剤を含有してもよい。

本発明のポリケトン溶液に用いる溶剤中の亜鉛塩、カルシウム塩、チオシアン酸塩、及び鉄塩の濃度については、十分な溶解性を得るためには、5～85重量

%、好ましくは30～85重量%、より好ましくは45～75重量%、更に好ましくは67～75重量%である。なお、ここで言う各塩の濃度は、以下の式で定義される値である。溶剤の重量は、ポリケトンに含まず、塩を含んだ水溶液の重量を示す。

5      塩の濃度（重量%）＝（塩の重量／溶剤の重量）×100

- 本発明に用いる溶剤のうち、ハロゲン化亜鉛水溶液は溶解性の高さからポリケトンの最も優れた溶剤となるが、ハロゲン化亜鉛のみの塩を含む水溶液をポリケトンの溶剤として用いると、得られたポリマー溶液の粘度が高くなりすぎる傾向があるために、ポリマー濃度を高めると脱泡が困難になったり、高粘度溶液を調製するための高価で特殊な押出機や溶解装置が必要となってしまう場合がある。
- 10      また、水系の凝固浴に通して凝固を行った場合、水分を含んだ状態の凝固糸の強度が低いために、糸切れが起こりやすい傾向にある。更に、ハロゲン化亜鉛水溶液にポリケトン溶解させると、溶液が黄色味を帯び、時間と共にその着色の程度がひどくなり、このようなポリケトン溶液の着色は、繊維の着色に繋がるために、得られた繊維の品位を低下させる要因となる。
- 15

このような問題は、ハロゲン化亜鉛水溶液に特定の水溶性の塩を添加することにより解決できる。すなわち、溶剤として少なくとも1種のハロゲン化亜鉛と、更に該ハロゲン化亜鉛以外であって50℃の水に1重量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩を含有する水溶液を用いることである。

- 20      ここで、ハロゲン化亜鉛以外であって50℃の水に1重量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩とは、ハロゲン化亜鉛以外であって50℃の水に1重量%以上溶解する金属塩であれば特に制限はなく、典型金属元素又は遷移金属元素の、ハロゲン化塩、硫酸塩、リン酸塩、硝酸塩等の無機塩、酢酸塩、ギ酸塩、スルホン酸塩等の有機金属塩のいずれでもよいが、ハロゲン化亜鉛と陰イオン元素を共通にすると回収しやすいという利点を有するので、ハロゲン化亜鉛以外のハロゲン化金属塩が好ましい。また、金属の種類としては、得られるポリマー溶液の溶液粘度低下の程度が大きいという観点から、ハロゲン化アルカリ金属とハロゲン化アルカリ土類金属が好ましい。この場合、回収をしやすくするという観点から、ハロゲン化亜鉛に用いたハロゲンと同じハロゲンを陰イオンに用いることが好ま
- 25



しく、特に塩化物が好ましい。好ましい具体例としては、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化リチウム、塩化バリウム、臭化ナトリウム、臭化カルシウム、臭化リチウム、臭化バリウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カルシウム、ヨウ化リチウム、ヨウ化バリウム等が挙げられ、ポリマー溶液の粘度低下の大きさ、紡糸の安定性、得られる繊維の着色の少なさ、回収のしやすさ、金属塩の安定性、コストの観点から特に塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化バリウムが好ましく、特に塩化ナトリウム、塩化カルシウムが好ましい。また、少なくとも1種の金属塩と定義しているように、複数の種類の金属塩を組み合わせ使用してもよい。

10 溶剤中に含まれる少なくとも1種のハロゲン化亜鉛の量としては、溶解性の良さから5～75重量%が好ましく、更に好ましくは20～70重量%、特に好ましくは45～70重量%である。又はハロゲン化亜鉛と、該ハロゲン化亜鉛以外であって50℃の水に1重量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩との比は、ポリマー溶液粘度の低下と着色の抑制の観点から、98/2～20/80が好ましく、更に好ましくは90/10～66/34である。この溶液中の少なくとも15 1種のハロゲン化亜鉛と、該ハロゲン化亜鉛以外であって50℃の水に1重量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩は、溶液中で反応していてもよい。例えば、塩化亜鉛と塩化ナトリウムを用いた場合、溶解条件によっては4塩化亜鉛錯体を形成するが、このような状態になってもよい。

本発明のポリケトン溶液中のポリマー濃度は0.005～70重量%であることが好ましい。ポリマー濃度が0.005重量%未満では濃度が低すぎて、凝固時に繊維になりにくい欠点を有するほか、繊維の製造コストが高くなりすぎる。また、70重量%を超えると、もはやポリマーが溶剤に溶解しなくなる。溶解性、紡糸のしやすさ、繊維の製造コストの観点から、好ましくは0.5～40重量%、更に好ましくは1～30重量%である。ここで言うポリマー濃度は、以下の式で25 定義される値である。

ポリマー濃度（重量%）＝

$$(\text{ポリマーの重量} / (\text{ポリマーの重量} + \text{溶剤の重量})) \times 100$$

本発明のポリケトン溶液は、90重量%以上が一酸化炭素ユニットとオレフィンユニットである共重合体であるポリケトン、亜鉛塩、カルシウム塩、チオシ

- アン酸塩、及び鉄塩からなる群から選ばれた少なくとも1種を含む水溶液に、攪拌しながら一気に又は数回に分けて添加し、その後攪拌操作を続けて実質的に完全に溶解させて製造することができる。ポリケトン形態としては、粉、チップ等、特に制限はないが、溶解速度、重合過程で生成した熱架橋物量が少ないという観点から粉末が好ましい。

- 溶解する時の温度は特に制限はないが、溶解速度、溶剤の安定性の観点から通常は5～200℃、好ましくは30～150℃の範囲である。金属の種類、組み合わせによっては、添加した金属塩それ自体や、又は2種若しくはそれ以上の金属塩が互いに反応して生成する金属塩や錯体が、温度を下げると結晶化し析出する場合がある。そのような場合は、結晶が析出しない温度で溶解及び紡糸を行うことが重要である。また、溶解は得られたポリケトン溶液に気泡が入らないように、減圧下で行うことが好ましい。減圧の程度は特に制限はないが、700 torr以下が好ましく、更に好ましくは100 torr以下、最も好ましくは50 torr以下である。

- 15 溶解方法としては、例えば攪拌羽根による攪拌、1軸又は2軸押出機を用いた攪拌、超音波を用いた攪拌等、公知の方法が適用できる。

こうして得られたポリケトンの溶液は、ごみ、ゲル化物、少量の未溶解ポリマー、触媒残さ等を除去するために、必要に応じてフィルターを通し均質な溶液となる。

- 20 本発明のポリケトン溶液は湿式紡糸を行うことで、強度、弾性率に優れた繊維となる。すなわち、本発明のポリケトン溶液を紡口口金から押し出し、続いて得られた繊維状物から塩の一部又は全部を除去した後、0～300℃の範囲で該繊維状物を延伸して高性能の繊維を製造することができる。

- 25 該繊維状物から上記金属塩を除去する方法としては、例えば本発明に用いる溶剤よりもポリケトンに対して溶解性の低い溶剤に押し出す方法が好ましい。このような溶解性の低い溶剤としては、本発明に用いた溶剤より濃度の低い金属塩溶液が好ましく、特に水、酸性水溶液、アルカリ水溶液等を用いることが好ましい。該繊維状物を凝固溶剤に通す場合は、一定速度で引っ張りながら通すことが好ましい。この時の速度としては、特に制限はないが、通常0.001～3000

m/minである。

こうして上記金属塩を除去した繊維は、水に代表される液体を除去するために乾燥工程を施すことが好ましい。乾燥を行う場合、水分を含んだ、上記金属塩を除去した繊維を、一旦巻き取ってから乾燥しても、巻き取らずに乾燥してからそ

- 5 のまま延伸工程に供してもよい。乾燥工程は、好ましくは10～300℃の雰囲気で行い、定長乾燥のみならず、必要に応じて1.1～10倍の延伸や弛緩を行ってもよい。乾燥工程を経た繊維は、延伸工程を受けて延伸糸となる。延伸倍率は1.1倍以上、好ましくは、3倍以上、更に好ましくは、6倍以上である。延伸は、延伸のしやすさから0～300℃、好ましくは150～300℃の温度で、  
10 1段又は多段で行うことができる。

より好ましい湿式紡糸方法としては、以下のような方法が挙げられる。

- 本発明のポリケトン溶液は、ごみ、ゲル化物、少量の未溶解ポリマー、触媒残さ等を除去するために、必要に応じてフィルターを通した後、紡口口金から押し出し、凝固浴に通してポリケトン繊維状物とする。凝固浴は、ポリケトン溶液  
15 から金属塩の一部又は全部を除去し、凝固浴に満たされた溶剤にポリケトンが溶解しない状態に変えて繊維形状を保持させる役割を持つ。凝固浴に用いる溶剤としては、50重量%以上が水で構成された溶剤が、脱塩速度が速いという点で好ましい。例えば、ハロゲン化亜鉛と該ハロゲン化亜鉛以外であって50℃の水に1重量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩を含む水溶液を溶剤に用いた場合、  
20 凝固浴に用いる溶剤は、水、ハロゲン化亜鉛及び／又は該ハロゲン化亜鉛以外であって50℃の水に1重量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩を50重量%未満含む水溶液である。もちろん、50重量%未満の範囲でメタノール、アセトン、メチルエチルケトン等の有機溶剤、塩酸、臭化水素酸、硫酸、リン酸等を含有してもよい。これらの溶剤は必要に応じて2種以上混合してもよい。特に好ま  
25 しくは、溶剤に用いた塩を繊維状物からできる限り除去できるという観点から、実質的に100%の水、又は溶剤に用いた塩が1～45重量%含む水溶液である。凝固浴の温度としては、特に制限はないが、繊維状物から溶剤に用いた塩の除去を速くできるという観点から、20℃以上が好ましく、特に好ましくは40℃以上、更に好ましくは50～95℃である。凝固浴に用いる溶剤量は、1時間当た

り吐出するポリケトン量の1倍以上が好ましく、更に好ましくは30倍以上である。

- こうして固化した繊維状物は、必要に応じて水又はpHが4以下の水溶液で少なくとも1回洗浄してもよい。こうした洗浄は、凝固浴で除去できなかった金属
- 5 塩を溶解させるために好ましい方法である。特に、塩化亜鉛水溶液をポリケトン溶剤として用いる場合、塩化亜鉛を一度水に溶解させた後、水で希釈すると水に溶解しにくい亜鉛塩が生成する。この亜鉛塩を除くためには、大量の水で更に洗浄したり、好ましくはpHが4以下の水溶液、例えば、塩酸、臭化水素酸、硫酸、リン酸等の水溶液で洗浄することが極めて有効である。また、水に溶解しにくい
- 10 亜鉛塩の溶解性を高めるためには、これらの洗浄水の温度は40℃以上、好ましくは50～95℃にする。

- 以上のような凝固及び洗浄において、得られた繊維状物に含まれる亜鉛、カルシウム、鉄からなる群から選ばれた少なくとも1種の元素の量を、合計で乾燥繊維量中10000ppm以下にすることが好ましく、最終的に得られる繊維の強度や弾性率を高めるためには重要な条件である。10000ppmよりも溶剤に
- 15 用いた金属元素の量が多いと次の工程である延伸において、高い強度や弾性率を発現するための高倍率延伸が困難になるからである。

- こうして塩を除去した繊維状物は、水を大量に含んでいるので50℃以上の温度で乾燥して水分の一部又は全部を除くことが好ましい。乾燥方法としては、延伸しながら、定長で、又は収縮させながら乾燥を行ってもよい。乾燥時の温度としては、目標とする乾燥の程度により、任意に設定できるが、通常50～250℃であり、好ましくは、50～150℃である。乾燥するための装置としては、トンネル型乾燥機、ロール加熱機、ネットプロセス型乾燥機等、公知の設備でよい。こうして乾燥を受けた繊維は、3倍以上、更には6倍以上延伸を行って延伸
- 25 糸となる。延伸は、延伸のしやすさから50℃以上が好ましく、更に好ましくは150～300℃の温度で、1段又は多段延伸する。なお、繊維と延伸機との摩擦、静電気の発生を抑制し延伸を円滑にするために、乾燥から延伸の任意の段階で仕上げ剤を付けることは好ましい。仕上げ剤としては、公知のものが使用できる。

以上述べてきた本発明のポリケトン繊維の製造方法は、溶剤に用いた塩の回収工程を考慮した場合、極めて有効である。すなわち、溶剤に用いた塩は、凝固、洗浄工程を経て希釈されても、水分を除くことによりほとんどロスすることなく再度ポリケトンの溶剤として再使用できるからである。もちろん、部分的にロスする塩は、再使用する時に必要量分のみ添加することもできる。すなわち、繊維状物から抜けだした塩を少なくとも1 ppm含む凝固浴、pHが4以下の水溶液、必要に応じて用いる水の一部又は全部を濃縮し、濃縮された水溶液に必要なに応じてロス分を補うためにポリケトン溶剤に用いた塩を加えた水溶液を、再度ポリケトンの溶剤として循環使用することが可能となる。濃縮操作としては、公知の方法を用いることができ、例えば、加熱による水の蒸発による濃縮、限外濾過膜法やイオン交換法を用いた濃縮、中和等を施し一旦溶剤に不溶としてから、濾過して再度元の塩構造に戻す方法等、特に制限はない。

こうして得られた本発明のポリケトン繊維は、90重量%以上が一酸化炭素ユニットとオレフィンユニットの共重合体からなるポリケトン繊維であり、該繊維中に含まれるパラジウム、ニッケル、及びコバルト元素の量が100 ppm以下であることが好ましい。

これらの金属元素の量が100 ppmを超えると、ポリケトンにハロゲン化亜鉛を含む水溶液に溶解させた場合、ポリケトンが熱架橋し溶液粘度が著しく増大して紡糸ができなくなったり、紡糸ができたとしても徐々に溶液粘度が高くなるので得られた繊維の特性が紡糸時間と共に変化してしまう場合がある。また、得られたポリケトン繊維は、加熱されると強度、伸度、弾性率、分子量の低下、着色といった問題が起こりやすくなる。このような問題を起こさないためには、これらの金属元素の量をできるだけ減らすことが好ましく、具体的には50 ppm以下が好ましく、より好ましくは20 ppm以下、更に好ましくは10 ppm以下である。

更に、本発明のポリケトン繊維は、一酸化炭素とオレフィンの共重合体を含むポリケトン繊維において、該共重合体の90重量%以上が一酸化炭素ユニットとオレフィンユニットであり、該繊維中に含まれるパラジウム、ニッケル及びコバルト元素の量が100 ppm以下であると同時に、亜鉛、カルシウム及び鉄から

なる群から選ばれた少なくとも1種の元素の含有量が合計で10000ppm以下であることが好ましい。これらの金属元素は、溶剤として用いた金属塩水溶液からポリケトン繊維に除去されずに残るものである。これらの金属元素量が10000ppmを超えると、延伸しにくい繊維になり、延伸倍率を高めることが困難となつて、強度や弾性率が低くなる欠点を有する。この理由は明らかでないが、金属元素がポリマー分子間、又はポリマー分子内で架橋するために延伸が困難になるものと推定している。金属元素量は少なければ少ないほどよいが、高度の延伸倍率を達成するには、3000ppm以下が好ましく、更に好ましくは2000ppm以下、一層好ましくは200ppm以下である。

- 10 こうして得られる触媒残さや金属塩残さの少ない繊維は、とりわけ高温での優れた寸法安定性、弾性率保持性を示す。例えば、周波数110Hzの動的粘弾性測定において、180℃の貯蔵弾性率が80g/d以上である繊維となる。産業資材用繊維としてよく用いられるポリエチレンテレフタレート繊維やナイロン66繊維を同条件下で180℃の貯蔵弾性率を測定すると、50g/d以下となる。
- 15 この貯蔵弾性率の差は、高温下で使用する場合には、極めて大きな差となる。より高温での物性が発現できるという観点から、180℃の貯蔵弾性率は、好ましくは100g/d以上であり、更に好ましくは、150g/d以上、最も好ましくは、200g/d以上である。

また、本発明のポリケトン繊維の極限粘度は0.3以上であることが好ましい。

- 20 これは、極限粘度が0.3未満では分子量が低すぎて強度を高くすることが困難となるからである。得られる繊維の強度と溶解性、紡糸性の兼ね合いから、好ましくは0.5～1.5、最も好ましくは2～13である。

また、本発明のポリケトン繊維の繊度は特に制限はないが、通常単糸繊度は0.01～10d、総繊度は5～5000dである。また、長繊維、短繊維、モノフィラメント、マルチフィラメントのいずれでもよい。

25

本発明のポリケトン繊維は、高強度、高弾性率、高接着性、高温での寸法安定性、優れたクリープ特性、耐溶剤性、耐湿熱特性といった特徴を示すと同時に、ポリケトンの劣化を促進するパラジウム、コバルト、ニッケルといった触媒残さや溶剤に用いた金属塩残さが少ないために、タイヤ、ベルト等の繊維強化ゴム、

建材に用いる繊維強化樹脂、建材、自動車、船舶、スポーツ用品等に用いる繊維強化樹脂等の繊維強化複合材料の補強繊維として用いることができる。すなわち、触媒残さや溶剤に用いた金属塩残さが多くなると、長期使用された場合、徐々に繊維が劣化し補強効果がなくなってくる。本発明の触媒残さや金属量を特定量以下にしたポリケトン繊維を用いると、耐久性を落とすことなく、ポリケトン繊維の優れた力学特性、熱特性を発揮した繊維強化複合材料の性能を長期間発揮することが可能となる。用いるポリケトン繊維の量は、該複合材料に用いた繊維重量の1重量%以上が性能発揮するために必要であり、好ましくは20%以上、更に好ましくは50%以上である。

- 5 下にしたポリケトン繊維を用いると、耐久性を落とすことなく、ポリケトン繊維の優れた力学特性、熱特性を発揮した繊維強化複合材料の性能を長期間発揮することが可能となる。用いるポリケトン繊維の量は、該複合材料に用いた繊維重量の1重量%以上が性能発揮するために必要であり、好ましくは20%以上、更に好ましくは50%以上である。
- 10 本発明のポリケトン繊維をタイヤコードとする場合は、公知の方法を用いることができる。タイヤコードとして用いる場合は、単糸繊度は1～4 dが好ましく、総繊度は500～3000 dが好ましい。必要に応じて他の繊維、例えば、レーヨン、ポリエステル繊維、アラミド繊維、ナイロン繊維、スチール繊維等と混合使用してもよいが、好ましくはタイヤ中に含まれる全タイヤコードの20重量%、
- 15 好ましくは50重量%以上使用されていることが性能発揮の面から好ましい。得られたポリケトン繊維は、合撚して100～1000 T/m、好ましくは、200～500 T/mの撚りを掛けた後、すだれ織りとした後、10～30%のRFL（フェノール/ホルマリンラテックス）液を付着させ、少なくとも100℃で固着させる。RFL樹脂の付着量は、繊維重量に対して2～7重量%が好ましい。
- 20 こうして得られたタイヤコードは、特にラジアルタイヤ用カーカス材として有用である。得られたタイヤコードをタイヤへ加工する方法としては、公知の方法を用いることができる。

本発明を以下の実施例等により更に詳しく説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

- 25 実施例の説明中に用いられる各測定値の測定方法は、次の通りである。

(1) 極限粘度

極限粘度  $[\eta]$  は、次の定義式に基づいて求めた。

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (T - t) / (t \cdot C)$$

定義式中の  $t$  及び  $T$  は、純度 98% 以上のヘキサフルオロイソプロパノール及び該ヘキサフルオロイソプロパノールに溶解したポリケトンの希釈溶液の 25℃での粘度管の流過時間である。また、 $C$  は上記 100 ml 中のグラム単位による溶質重量値である。

5 (2) パラジウム、ニッケル、コバルト、亜鉛等の元素の量

高周波プラズマ発光分光分析により、公知の方法を用いて測定した。

(3) 繊維の強力、強度、伸度、弾性率

繊維の強伸度は、JIS-L-1013 に準じて測定した。

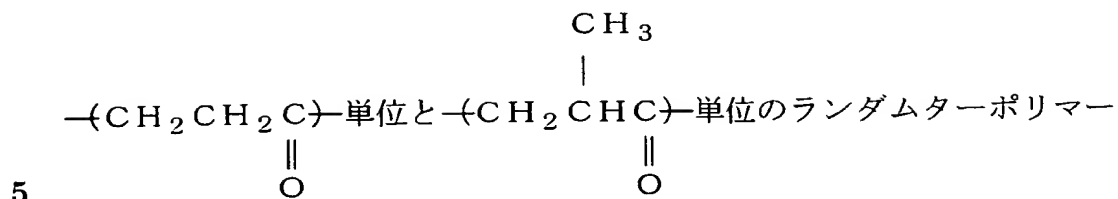
(4) 180℃の貯蔵弾性率

- 10 繊維 30 mm の両端をたるみがないように結んだものを試料とし、動的粘弾性測定装置 (Rheovibron DDV-01FP: ORIENTEC (株) 社製) を用いて、以下の条件で測定した。周波数: 110 Hz、温度: 20 → 260℃、昇温速度: 5℃/分、測定インターバル: 1 回/℃、振幅: 16  $\mu$ m、単一波形、プリロード加重: 0.1 g/d

15 実施例 1

- 下記の構造式で示される、極限粘度 0.5 のプロピレンを 6 モル% 共重合したエチレン/プロピレン/一酸化炭素からなるオレフィンと一酸化炭素の交互ターポリマーを 60℃ で攪拌しながら、70 重量% の塩化亜鉛水溶液に加えた。ポリマーは極めて容易に溶解し、溶解時間 30 分以内でポリマー濃度 10 重量% のドープを得た。得られた溶液はわずかに黄色を示した。得られたドープを直ちに大量の水に落とし、フィブリル状のポリマーを回収した。回収したポリマーを徹底的に水で洗い、塩化亜鉛を完全に除去し、乾燥した。回収されたポリマーの色の変化はなく、ポリマーの赤外吸収スペクトル、NMR スペクトルを測定したところ、原料のポリマーに対し変化はなかった。このことは原料ポリマーが塩化亜鉛
- 20 水溶液に分解することなく、完全溶解することを示すものである。
- 25





### 実施例 2

実施例 1 と同じポリマーを用いて、これを 70℃で攪拌しながら、75重量%の塩化亜鉛水溶液に加えた。ポリマーは極めて容易に溶解し、溶解時間 30 分以内でポリマー濃度 20 重量%のドープを得た。得られたドープはわずかに黄色を示した。得られた溶液を直ちに大量の水に落とし、フィブリル状のポリマーを回収した。回収したポリマーを徹底的に水で洗い、塩化亜鉛を完全に除去し、乾燥した。回収されたポリマーの色の変化はなく、ポリマーの赤外吸収スペクトル、NMR スペクトルを測定したところ、原料のポリマーに対し変化はなかった。このことは原料ポリマーが塩化亜鉛水溶液に分解することなく、完全溶解することを示すものである。

### 実施例 3

極限粘度 2.0 のエチレン／一酸化炭素の交互コポリマー (ECO) を 70℃で攪拌しながら、75%の塩化亜鉛水溶液に加えた。ポリマーは極めて容易に溶解し、溶解時間 30 分以内でポリマー濃度 15 重量%のドープを得た。得られた溶液はわずかに黄色を示した。得られた溶液を直ちに大量の水に落とし、フィブリル状のポリマーを回収した。回収したポリマーを徹底的に水で洗い、塩化亜鉛を完全に除去し、乾燥した。回収されたポリマーの色の変化はなく、ポリマーの赤外吸収スペクトル、NMR スペクトルを測定したところ、原料のポリマーに対し変化はなかった。このことは原料ポリマーが塩化亜鉛水溶液に分解することなく、完全溶解することを示すものである。

### 実施例 4

実施例 3 で得た溶液を 20 μm のフィルターを通過させた後、紡口径 0.5 mm のプランジャー型押出機を通して、順に 30% の塩化亜鉛水溶液、水の浴に 5 m/min の速度で通し、得られた未延伸糸を 250℃のオーブン中で 7 倍の

延伸倍率で延伸した。

得られた繊維は強度 6 g/d、伸度 20%であった。

#### 実施例 5～10

- 極限粘度が 0.4 で、オレフィン中に含まれるプロピレン量が 10 モル%となるように共重合したエチレン/プロピレン/一酸化炭素の交互ターポリマーを用い、表 1 に示す溶剤組成、ポリマー濃度、温度条件で攪拌しながら溶解し、溶解時間 30 分以内でそれぞれの組成のポリマー溶液を得た。得られたポリマー溶液を直ちに大量の水に落とし、フィブリル状のポリマーを回収した。回収したポリマーを徹底的に水で洗い、乾燥した。回収されたポリマーの色の変化はなく、ポリマーの赤外吸収スペクトル、NMR スペクトルを測定したところ、原料のポリマーに対し変化はなかった。また、極限粘度も表 1 に示すように、ほとんど変化がなかった。このことは原料ポリマーが分解することなく、実施例 5～10 の水溶液は、ポリケトンの溶剤になり得ることを示すものである。

表 1

実施例	溶剤組成 (重量比)	ポリマー濃度 (重量%)	溶解温度 (°C)	回収したポリマーの極限粘度
5	臭化カルシウム/水 = 70/30	10	80	0.4
6	ヨウ化カルシウム/水 = 75/25	5	90	0.4
7	チオシアン酸カリウム/水 = 75/25	2	110	0.38
8	臭化カルシウム/ チオシアン酸カルシウム/水 = 65/5/10	2	100	0.39
9	塩化鉄/水 = 75/25	1	100	0.41
10	臭化カルシウム/臭化鉄/水 = 55/20/25	1	100	0.4

15

#### 実施例 11

極限粘度 4.0 のエチレン/一酸化炭素の交互コポリマー (ECO) を 90°C で攪拌しながら、75 重量%の臭化カルシウム水溶液に加えた。ポリマーは極め

て容易に溶解し、溶解時間 30 分以内でポリマー濃度 10 重量%のポリマー溶液を得た。得られた溶液を直ちに大量の水に落とし、フィブリル状のポリマーを回収した。回収したポリマーを徹底的に水で洗い、臭化カルシウムを完全に除去し、乾燥した。回収されたポリマーの色の変化はなく、ポリマーの赤外吸収スペクトル、NMR スペクトルを測定したところ、原料のポリマーに対し変化はなかった。また、極限粘度も 4.0 であり変化がなかった。このことは原料ポリマーが 75 重量%臭化カルシウム水溶液に分解することなく、完全溶解することを示すものである。

#### 実施例 12

- 10 実施例 11 で得たドープを 20  $\mu$ m のフィルターを通過させた後、直径 0.1 mm の穴が 50 個ある紡口金からプランジャー型押出機を用いて、直接 10 重量%臭化カルシウム水溶液の凝固浴に 2 m/min の速度で押し出した。次いで水洗浴を通して洗浄し、水を含んだ状態で管上に巻き取った。これを乾燥器に入れて、バッチで乾燥を行い、得られた乾燥糸を 240°C のオープン中で 6 倍の延伸倍率で延伸した。

得られた繊維は強度 6 g/d、伸度 10% であった。

#### 実施例 13 ~ 22

- 極限粘度 7.0 のエチレン/一酸化炭素の交互コポリマーを用い、ポリマー濃度 7 重量%で 80°C を超えないように、表 2 に示す溶剤組成の塩化亜鉛を主成分とする水溶液に攪拌しながら溶解した。溶解はいずれの場合も 30 分以内に完了した。その後、得られた溶液の溶液粘度を測定した。塩化ナトリウム、塩化カルシウム、硫酸ナトリウム、塩化バリウムはいずれも 50°C で水に 1 重量%以上溶解するが、これらを含む水溶液を溶媒とすると（実施例 14 ~ 22）、これらを用いない場合（実施例 13）と比較して溶液粘度（80°C で測定）が大きく低下していることがわかる。また、実施例 14 ~ 22 の溶液を室温で放置していても大きく着色は進行しなかったが、実施例 13 では着色が進行し、数日後には褐色となった。なお、実施例 13 ~ 22 のポリマー溶液を大量の水に落とし、十分洗浄して金属塩を完全に除去しポリマーを回収した。回収されたポリマーの極限粘度はほぼ 7.0 であり、また赤外吸収スペクトル、NMR スペクトルを測定

したところ、原料のポリマーに対し変化はなかった。このことは実施例 13～22 に示した水溶液は、ポリケトンの溶剤になり得ることを示すものである。

### 実施例 23

- 実施例 13 と 14 のポリケトンの溶液を用い、20 個の紡口径 0.16 mm の孔から吐出線速 6.2 m/min で押し出し、エアギャップ長 20 mm を通過させ、そのまま水の凝固浴を通し、更に 2% の硫酸洗浄浴を通した後、更に水洗し巻き取った。巻き取った繊維はいずれの場合もポリマー量の約 400 倍水を含んでいた。この凝固糸の力学物性を測定したところ、実施例 13 の場合は強力 21 g、伸度 35% で、実施例 14 の場合は強力 52 g、伸度 115% であった。このように、塩化亜鉛のみを含む水溶液を用いた場合、凝固糸のタフネスが低いので、紡糸の途中で糸切れが生じた。これに対し、実施例 14 のポリマー溶液を用いた場合には、糸切れもなく安定な紡糸が達成された。また、実施例 14 のポリマー溶液から得た凝固糸を 100℃ で乾燥後、215℃ で 10 倍延伸したところ、強度 10 g/d、伸度 4%、弾性率 300 g/d の高強度、高弾性率繊維が得られた。また、得られた繊維は若干黄色味を示す程度であった。ちなみに、実施例 13 のポリケトンの溶液から得られた繊維はかなり黄色かった。

表 2

実施例	添加塩	溶剤組成 (重量比) ZnCl <sub>2</sub> /添加塩/水	溶液粘度 (ポイズ)	色
13	なし	75/0/25	2600	淡黄色
14	塩化ナトリウム	65/10/25	700	淡黄色
15	塩化ナトリウム	60/15/25	600	淡黄色
16	塩化ナトリウム	55/20/25	900	淡黄色
17	塩化カルシウム	65/10/25	900	淡黄色
18	塩化カルシウム	60/15/25	1400	淡黄色
19	塩化カルシウム	57.5/17.5/25	1800	淡黄色
20	硫酸ナトリウム	70/5/25	2400	淡黄色
21	塩化バリウム	55/20/25	900	淡黄色
22	塩化バリウム	50/25/25	1300	淡黄色

### 参考例 1

- 20 20 リットルのオートクレーブにメタノール 1 リットルを加え、更に酢酸パラ

- ジウム 0.141 ミリモル、ビス(2-メトキシフェニル)ホスフィノプロパン 0.0821 ミリモル、トリフルオロ酢酸 1.333 ミリモルを予めメタノール 10 ミリリットル中で攪拌し調製した触媒液を加えた。その後、一酸化炭素とエチレンを 1:1 モル含む混合ガスを充填し、5 MPa の圧力を維持するように連続的に、この混合ガスを追加しながら、80℃で3.5時間反応を行った。

反応後、圧力を解放し、得られた白色ポリマーを繰り返しメタノールで洗浄後、単離した。収量は、73 g であった。得られたポリケトンには、核磁気共鳴スペクトル、赤外吸収スペクトル等の分析により ECO であった。また、その極限粘度は 5.5、Pd 含有量は、41 ppm であった。

- 10 同様に、触媒量を変えて、極限粘度 5.6、Pd 含有量 105 ppm の ECO、極限粘度 5.7 ppm、Pd 含有量 5 ppm の ECO を得た。これらのポリケトンには、実質的に Pd 元素以外の第 VIII 族遷移金属元素は検出されなかった。

- 参考例 1 で得た 3 種のポリケトンに塩化亜鉛/塩化ナトリウム/水(重量比 65/15/20)にポリマー濃度 6 重量%になるように溶解した。得られたポリマー溶液を 80℃で保持し、30時間、溶液粘度の上昇を測定した。Pd 含量が 5 ppm、41 ppm の ECO を用いたポリマー溶液の粘度上昇は、30時間経過後もほとんど認められなかった。しかしながら、Pd 残量が 105 ppm の ECO は、20時間保持後で約 40%、30時間後には、約 100% 溶液粘度が上昇した。

- 20 実施例 24 及び 25

- 参考例 1 で作成した、極限粘度 5.6、Pd 含有量 41 ppm の ECO を塩化亜鉛/塩化ナトリウム/水(重量比 65/10/25)にポリマー濃度が 12 重量%になるように溶解し、80℃で紡口径 0.16 mm × 20 ホールから吐出し、10 mm のエアギャップを通して、10℃の水を満たした 1.2 m の凝固浴を通し、次に 2%の硫酸水溶液を含む 2 m の洗浄浴を通し、水を連続的に吹きかけるネルソンロールを通してから、定長で 240℃の乾燥ラインを通した後、ホットプレートを 2 つのフィードロールの間に備えた延伸機を用いて、表 3 に記載した総延伸倍率になるように 240℃で第一段延伸、更に 260℃で第二段延伸を行った後、巻き取った。紡糸を 20 時間連続して行っても、特に紡糸性、延伸

性について変化はなく、良好であった。

得られたポリケトン繊維は、表3に示すように優れた力学物性を示した。

また、180℃の貯蔵弾性率は実施例24で96 g/d、実施例25で150 g/dであった。

#### 5 比較例1

参考例1で作成した、極限粘度5.6、Pd含有量105 ppmのECOを用いて、実施例24で示した紡糸実験を行った。紡糸を開始後、5時間程度は安定に紡糸を行うことができたが、その後糸切れが増大した。おそらく、部分的に熱架橋物が蓄積し、ポリマー溶液の円滑な吐出を妨げたものと思われる。また、熱架橋物が延伸を妨げているためか、総延伸倍率を実施例24及び25と同様の倍率にまで高めることはできなかった。また、強度が実施例24に比べて低い割には、伸度も低い値を示した。また、180℃での貯蔵弾性率は46 g/dであった。

#### 実施例26

15 参考例1で作成した、極限粘度5.7、Pd含有量5 ppmのECOを用いて、実施例24で示した紡糸実験を行った。延伸性は良く、得られた繊維の物性は良好であった。

#### 実施例27

20 2%の硫酸水溶液の代わりに、70℃の温水を通して、実施例24で示したポリマーを用い、実施例24で示した紡糸実験を行った。実施例24や25と比較して繊維に含まれる亜鉛量は増大したが、ほぼ同様の延伸性を示した。

#### 比較例2

25 洗浄浴に用いる液体を2%の硫酸水溶液の代わりに、15℃の冷水を用い、実施例24で示したポリマーを用い、実施例24で示した紡糸実験を行った。得られた繊維から亜鉛を十分に除去することができず、そのために延伸性が阻害されたため、総延伸倍率を5倍以上にしようとすると、糸切れが発生した。延伸できる限界で巻き取った繊維物性を表3に示すが、延伸倍率が低いために、強度、弾性率が低い繊維であった。また、180℃での貯蔵弾性率は75 g/dであった。

#### 実施例28

凝固浴に用いる液体を10℃の水の代わりに、塩化亜鉛を32.5重量%、塩化ナトリウム5重量%を含む、10℃の水溶液を用い、凝固浴の長さを4mにして、実施例24で得たポリマーを用い、実施例24で示した紡糸方法を行った。

得られた繊維物性は表3に示す。実施例24と同様に、強度、弾性率に優れた繊維

5 維を安定して得ることができた。

また、紡糸を5時間連続して行った後、凝固浴は、塩化亜鉛35重量%、塩化ナトリウム6重量%を含む水溶液であった。この凝固浴を120℃で加熱し、水を留去して煮詰め、濃度を合わせるために塩化亜鉛を加えて、塩化亜鉛/塩化ナトリウム/水(重量比65/15/20)の水溶液を得た。この水溶液に再度実

10 施例24に用いたポリマーを溶解させ、実施例24や25の紡糸実験を繰り返したが、ほぼ同じ紡糸性、延伸性であり、得られた繊維物性も変化はなかった。このことは、本発明に用いる溶剤は、回収性に優れることを示すものである。

#### 実施例29

実施例26と同様の方法で得た1500d/750fの繊維を下燃、上燃共に、  
15 390T/mで合燃し、生コードを得た。これに20%の樹脂量のRFLを付着させ、樹脂付着率が5重量%になるように130℃、225℃の乾燥機を通した。こうして得たタイヤコードを用いて、ラジアルタイヤを作成した。

こうして得たラジアルタイヤをアスファルト面に1tの乗用車が200km/hで走行する場合と同じ接圧をかけながら、35℃のアスファルト面に接触させて200km/hの走行する場合と同じ回転をさせ、そのまま96時間の回転試験を行った。

96時間後、タイヤからタイヤコードを取り出し、強度保持率を測定した。実施例26のポリケトン繊維を用いた場合は、RFL処理後のタイヤコードと比較して強度低下は殆ど起こっていなかった。比較として、同様の実験を比較例1の  
25 ポリケトン繊維を用いて同様実験を行ったが、実験後のタイヤコードの強度は約6%低下していた。

#### 実施例30

実施例26と同様の方法で得た1500d/750fの繊維を50mmの短繊維に切断した。この短繊維を2重量部、パルプ3重量部、ポルトランセメント5

7 重量部、シリカ 38 重量部を混合した後、湿式抄造しオートクレーブ中 120℃で成型してスレート板を作成した。こうして得られたスレート板は強度に優れ、断面を観察したところポリケトン繊維は均一に分散していた。スレート板から取り出したポリケトン繊維の溶液粘度を測定したところ、粘度の低下はみられなかった。しかしながら、比較として、同様の実験を比較例 1 のポリケトン繊維を用いて同様実験を行ったが、実験後のポリケトン繊維の粘度は約 12%低下していた。オートクレーブ成型の段階で、粘度低下が起こったものと思われる。

### 実施例 3 1

実施例 2 4 のポリケトン繊維を下撚、上撚共に、390 T/m で合撚し、生コードを得た。これにエポキシ樹脂を付着させ、樹脂付着率が 5 重量%になるように 230℃の乾燥機を通した。こうして得た処理コードを定法に従って、上帆布、クロロブレンゴムからなる圧縮ゴム層及び下帆布の構成からなる長さ 1016 mm の B 型コグ付き V ベルトを作成した。この V ベルトを 2 つのプーリー間に通し、2000 rpm で 24 時間回転させた。実験後、ポリケトン繊維を V ベルトから取り出し強度を測定したところ、エポキシ処理後の強度に対して殆ど強度低下は起こっていなかった。比較として、同様の実験を比較例 1 のポリケトン繊維を用いて同様実験を行ったが、実験後のポリケトン繊維の強度は約 15%低下していた。

表 3

実施例	紡糸後の繊維中の P d 量 (ppm)	紡糸後の繊維中の Z n 量 (ppm)	総延伸倍率 (倍)	強度 (g/d)	伸度 (%)	弾性率 (g/d)
24	37	70	12.6	11.4	5.6	146
25	37	72	14.6	13.2	4.0	312
26	4	32	14.1	12.8	4.1	280
27	38	2400	12.1	10.3	5.3	140
28	35	106	12.5	11.1	5.5	145
比較例						
1	102	68	9.2	9.1	5.1	112
2	35	15000	4.5	4.2	5.2	72

### 実施例 3 2



ビス（シクロオクタジエン）ニッケル（0）を0.33ミリモル、2-メルカプト安息香酸を0.33ミリモル、トルエンを2モル、オートクレーブに加え、一酸化炭素とエチレンを1:1モル含む混合ガスを充填し、5MPaで80℃、15時間重合を行った。得られたポリケトン は徹底的にアセトンで洗浄し、極限

5 粘度4.2、ニッケル含有量12ppm、パラジウム、コバルトは実質含まないエチレン/一酸化炭素の交互コポリマー（ECO）を得た。

このポリケトンに実施例24と同様に湿式紡糸を施した。得られた繊維は、ニッケルを10ppm、亜鉛を300ppm含み、強度10.2g/d、伸度4%を示した。

#### 10 実施例33

酢酸パラジウムの代わりに、酢酸コバルトを用いて参考例1、実施例24を繰り返した。得られたポリケトン は、極限粘度3.0、コバルト含有量41ppm、パラジウム、ニッケルは実質含まないエチレン/一酸化炭素の交互コポリマー（ECO）を得た。

15 このポリケトンに実施例24と同様に湿式紡糸を施した。得られた繊維は、コバルトを57ppm、亜鉛を512ppm含み、強度7.2g/d、伸度4%を示した。

#### 実施例34

極限粘度6.0のエチレン/一酸化炭素の交互コポリマー（ECO）を100

20 ℃で攪拌しながら、25%の塩化亜鉛と40%の塩化カルシウムを含む水溶液に加えた。ポリマーは極めて容易に溶解し、ポリマー濃度3重量%の溶液を得た。得られた溶液は透明であった。得られた溶液を直ちに大量の水に落とし、フィブリル状のポリマーを回収した。回収したポリマーを徹底的に水で洗い、塩化亜鉛及び塩化カルシウムを完全に除去し、乾燥した。回収されたポリマーの色の変化

25 はなく、ポリマーの赤外吸収スペクトル、NMRスペクトルを測定したところ、原料のポリマーに対し変化はなかった。このことは原料ポリマーが上記水溶液に分解することなく、完全溶解することを示すものである。

#### 産業上の利用可能性

本発明は、低毒性、不燃性、紡糸安定性、溶剤回収性に優れ、安価で、工業的

- に極めて有用なポリケトン溶液と、該溶液を用いた湿式紡糸法及び得られた繊維を提供するものである。本発明によって得られたポリケトン繊維は、強度、弾性率、耐久性、接着性に優れるので、タイヤコード、ベルト、ラジエターホース、スリングベルト、縫い糸、ロープ、セメント補強材等の産業資材として用いることができるほか、一般衣料、フィルム等にも利用可能である。
- 5

## 請求の範囲

1. 一酸化炭素とオレフィンの共重合体であるポリケトンの溶液において、該共重合体の90重量%以上が一酸化炭素ユニットとオレフィンユニットであり、
- 5 溶剤が亜鉛塩、カルシウム塩、チオシアン酸塩、及び鉄塩からなる群から選ばれた少なくとも1種の水溶液である上記ポリケトンの溶液。
  2. 前記溶剤中の亜鉛塩、カルシウム塩、チオシアン酸塩及び／又は鉄塩の濃度が5～85重量%であり、ポリマー濃度が0.005～70重量%である請求項1記載の溶液。
- 10 3. 亜鉛塩、カルシウム塩及び／又は鉄塩のアニオン部分がハロゲンである請求項1又は2記載の溶液。
  4. 前記ポリケトンが一酸化炭素とオレフィンの交互共重合体からなるポリマーである請求項1～3記載の溶液。
  5. 一酸化炭素とオレフィンの交互共重合体であるポリケトンの溶液において、
- 15 該交互共重合体の90重量%以上が一酸化炭素ユニットとオレフィンユニットであり、溶剤が少なくとも1種のハロゲン化亜鉛と、更に該ハロゲン化亜鉛以外であって50℃の水に1重量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩を含有する水溶液である上記溶液。
  6. 前記金属塩が、ハロゲン化アルカリ金属及び／又はハロゲン化アルカリ土
- 20 類金属であり、ポリケトンの濃度が0.005～70重量%である請求項5記載の溶液。
  7. 少なくとも1種のハロゲン化亜鉛と、ハロゲン化アルカリ金属及び／又はハロゲン化アルカリ土類金属との重量比が98/2～20/80であって、溶剤中のハロゲン化亜鉛の濃度が5～75重量%である請求項6記載の溶液。
- 25 8. 請求項1～7のいずれか一項に記載のポリケトンの溶液を紡口口金から押し出し、続いて得られた繊維状物から溶剤に用いた塩の一部又は全部を除去した後、0～300℃の範囲で該繊維状物を延伸して繊維を製造することを含むポリケトン繊維の製造方法。
  9. 請求項1～7いずれか一項に記載のポリケトンの溶液を紡口口金から押し

出し、押し出された繊維状物を 50 重量%以上が水で構成された凝固浴に通し、更に必要に応じて水又は pH が 4 以下の水溶液で洗浄して、繊維状物に含まれる亜鉛、カルシウム、及び鉄からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の元素の量を合計で 10000 ppm 以下にした後、50℃以上の温度で乾燥して繊維状物から水分の一部又は全部を除いた後、50℃以上の温度で該繊維状物を 3 倍以上延伸することを含むポリケトン繊維の製造方法。

10. 前記凝固浴が、ポリケトンの溶剤として用いる水溶液よりも低い濃度の塩を含有する水溶液である請求項 9 記載の製造方法。

11. 前記凝固浴、及び／又は必要に応じて洗浄に用いる前記水溶液の温度が 50～95℃である請求項 9～10 記載の製造方法。

12. 請求項 9～11 に記載されたポリケトン繊維の製造方法において、繊維状物から抜けだしたポリケトンの溶剤に用いた塩を、少なくとも 1 ppm 含む凝固浴、必要に応じて用いる水、pH が 4 以下の水溶液の一部又は全部を濃縮し、濃縮された水溶液に必要に応じてポリケトンの溶剤に用いた塩を新たに加えた水溶液を再度ポリケトンの溶剤として循環使用する上記製造方法。

13. 請求項 8～12 記載の製造方法により製造されるポリケトン繊維。

14. 一酸化炭素とオレフィンの交互共重合体を含むポリケトン繊維であって、該交互共重合体の 90 重量%以上が一酸化炭素ユニットとオレフィンユニットであり、該繊維中のパラジウム、ニッケル及びコバルトからなる群から選ばれた少なくとも 1 種の元素の含有量が合計で 100 ppm 以下である上記ポリケトン繊維。

15. 繊維中の亜鉛、カルシウム及び鉄からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の元素の含有量が合計で 10000 ppm 以下である請求項 14 記載のポリケトン繊維。

16. 一酸化炭素とオレフィンの交互共重合体を含むポリケトン繊維であって、周波数 110 Hz の動的粘弾性測定において、180℃の貯蔵弾性率が 80 g/d 以上であるポリケトン繊維。

17. 請求項 13～16 記載のポリケトン繊維を少なくとも 50 重量%以上用いたことを特徴とするタイヤコード。

18. 繊維強化複合材料において、用いた繊維重量の1重量%以上が請求項13～16記載のポリケトン繊維である上記繊維強化複合材料。

19. タイヤ、ベルト又は建材である請求項18記載の繊維強化複合材料。



.

.

.

.

|

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04235

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> C08L73/00, C08J3/03, D01F6/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> C08L73/00, C08J3/03, D01F6/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 8-508519, A (Akzo Nobel N.V.), 10 September, 1996 (10. 09. 96), Claims ; Examples & WO, 94/20562, A & EP, 687281, A & BR, 9405881, A & CN, 1118602, A	14-19
A	JP, 4-261463, A (Shell Internationale Research Maatschappij B.V.), 17 September, 1992 (17. 09. 92), Claims & US, 5066701, A & CN, 1065078, A & AU, 641280, B & EP, 478088, B & DE, 69111732, T2 & ES, 2076460, T2	1-19
A	JP, 5-504371, A (DSM N.V.), 8 July, 1993 (08. 07. 93), Claims & WO, 92/10524, A & NL, 9002666, A & EP, 513304, A & US, 5475083, A	1-19

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
28 October, 1999 (28. 10. 99)Date of mailing of the international search report  
9 November, 1999 (09. 11. 99)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



1

2

3

4



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>6</sup> C 08 L 73/00, C 08 J 3/03, D 01 F 6/28

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>6</sup> C 08 L 73/00, C 08 J 3/03, D 01 F 6/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年  
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年  
 日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 8-508519, A (アクゾ ノーベル ナムローゼ フェンノートシャップ) 10. 9月. 1996 (10. 09. 96) 特許請求の範囲及び実施例&WO, 94/20562, A&EP, 687281, A&BR, 9405881, A&CN, 1118602, A	14-19
A	J P, 4-261463, A (シェル・インターナショナル・リサーチ・マートスハツベイ・ペー・ヴェー) 17. 9月. 1992 (17. 09. 92) 特許請求の範囲&US, 5066701, A&CN, 1065078, A&AU, 641280, B&EP, 478088, B&DE, 69111732, T2&ES, 2076460, T2	1-19

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 10. 99

国際調査報告の発送日

09.11.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉澤 英一

4 J

9543

電話番号 03-3581-1101 内線 3493

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 5-504371, A (デーエスエム・ナムローゼ・フェン ノートシャップ) 08. 07. 93 (08. 07. 93) 特許請求の範囲&WO, 92/10524, A&NL, 90026 66, A&EP, 513304, A&US, 5475083, A	1-19

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-261463

(43) 公開日 平成4年(1992)9月17日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 73/00	L Q Q	9167-4 J		
C 0 8 K 3/10		7167-4 J		
3/20		7167-4 J		
3/32		7167-4 J		
5/37		7167-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数12(全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平3-246216	(71) 出願人	590002105 シエル・インターナショナル・リサーチ・ マートスハツペイ・ペー・ヴェー オランダ国、ザ・ハーグ・2596・ハー・エ ル、カレル・フアン・ピュランドトラ ン・30
(22) 出願日	平成3年(1991)9月25日	(72) 発明者	エリック・リチャード・ジョージ アメリカ合衆国、テキサス・77077、ヒュ ーストン、オーバーブロック・レーン・ 13703
(31) 優先権主張番号	5 8 8 8 9 4	(74) 代理人	弁理士 川口 義雄 (外3名)
(32) 優先日	1990年9月27日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		
(31) 優先権主張番号	6 0 3 4 9 0		
(32) 優先日	1990年10月26日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		
(31) 優先権主張番号	6 1 0 2 8 6		
(32) 優先日	1990年10月31日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー組成物

(57) 【要約】

【構成】一酸化炭素と少なくとも1種類のエチレン性不飽和化合物との線状交互ポリマーと、熔融安定剤としてのヒドロキシアパタイトとを含むポリマー組成物、並びにその製造方法。

【効果】ポリマーの熔融粘度の経時的上昇を低減させ、その加工効率を向上させると共に、ポリマー寿命も延長させる

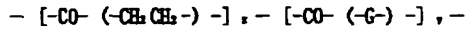


1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一酸化炭素と少なくとも1種のエチレン性不飽和化合物との線状交互ポリマーと、添加剤としてヒドロキシアパタイトとを含んでなることを特徴とするポリマー組成物。

【請求項2】 ポリマーが、式：



(式中、Gはエチレン性不飽和を介して重合した少なくとも3個の炭素原子のエチレン性不飽和炭化水素部分で、且つ $y/x \leq 0.5$ である)の繰り返しユニットを有する

ことを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 ヒドロキシアパタイトが、カルシウムヒドロキシアパタイト $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ であることを特徴とする請求項1または2に記載の組成物。

【請求項4】 ヒドロキシアパタイトを、全組成物の0.01~70重量%の量で配合することを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項5】 安定剤としてヒドロキシアパタイトを、全組成物の0.001~5重量%、好ましくは0.01~1.0重量%の量で配合することを特徴とする請求項4に記載の組成物。

【請求項6】 フィラーとしてヒドロキシアパタイトを、全組成物の10~70重量%、好ましくは30~50重量%の量で配合することを特徴とする請求項4に記載の組成物。

【請求項7】 組成物が、全組成物の0.001~10重量%の量で配合する1種以上の無機安定化化合物または有機金属安定化化合物をさらに含むことを特徴とする請求項1~6のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項8】 追加の安定化化合物がアルミン酸亜鉛であり、全組成物の0.01~5重量%の量で配合することを特徴とする請求項7に記載の組成物。

【請求項9】 追加の安定化化合物が、アルミナヒドロゲルまたはアルミニウムを含むその分解生成物、好ましくはパイラライトなどの水酸化アルミニウムであり、全組成物の0.01~10重量%の量で配合することを特徴とする請求項7に記載の組成物。

【請求項10】 追加の安定化化合物が亜クロム酸銅であり、全組成物の0.001~0.5重量%の量で配合することを特徴とする請求項7に記載の組成物。

【請求項11】 追加の安定化化合物がメルカプトベンズイミダゾールであり、全組成物の0.001~0.1重量%の量で配合することを特徴とする請求項7に記載の組成物。

【請求項12】 一酸化炭素と少なくとも1種のエチレン性不飽和化合物との線状交互ポリマーと、添加剤としてのヒドロキシアパタイトとの均質混合物を形成することを含む請求項1に記載の組成物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

2

【産業上の利用分野】本発明は、一酸化炭素と少なくとも1種のエチレン性不飽和化合物との線状交互ポリマーと、無機添加剤との組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】一酸化炭素とオレフィンとのポリマーの種類は、既に公知である。

【0003】近年、一酸化炭素と少なくとも1種のエチレン性不飽和化合物との線状交互ポリマー（即ち、今日ポリケトン類またはポリケトンポリマー類として公知になっている）は、一つには効率的な製造方法が可能であることから非常に興味深くなってきている。

【0004】本ポリマーは、公知の方法に従ってポリケトンポリマーを加工することにより生産される成型品（例えば、食品及び飲料用容器並びに、自動車業界用の部品など）の製造に於いて優れた熱可塑性樹脂として確固たる有用性を有する比較的高分子量の材料である。

【0005】ポリマーを成形または加工（例えば、押出など）するためには、通常、ポリマーを液化または熔融状態にすることが必須であり且つ避けては通れない。ポリマーを熔融状態に長く置けば、ポリマーがより劣化する。このような劣化は鎖の切断及び/または架橋などの化学反応によって起きる。ポリマーの融点が高いとこの影響はより顕著である。通常劣化が起きると、製品が着色及び/または粘度が上昇する。粘度があまり高くなってしまうとポリマーは加工できなくなってしまう。最も多く市販されている工業用熱可塑性樹脂は、このような特性変化を最小とするために選択された幾つかの種類の添加剤が配合されているので、熔融加工中に粘度変化を全くまたは殆ど示さない。例えば、米国特許第2,493,597号は、ポリアミド用の熔融粘度安定剤として亜リン酸の有機エステルを開示している。

【0006】特にその高い結晶融点（純粋なCO/エテンコポリマーの融点は約260℃である）及び、その分子中に多くのカルボニル基が存在することにより、線状交互ポリケトン類は液化または熔融状態では比較的劣化し易い。これらのポリマーの加工可能な時間が長くなることが望ましいことは明らかである。従って、本発明の目的は、熔融加工条件にかけられる際に良好な安定性を有するポリマー組成物を提供することである。本発明のもう1つの目的は、一酸化炭素と少なくとも1種のエチレン性不飽和化合物との線状交互ポリマーを安定化する方法を提供することであり、要するに言い換えれば、良好な熔融加工安定性を有する組成物の製造方法を提供することである。

【0007】特定の無機化合物即ち、ヒドロキシアパタイトを添加すると、ポリマーに所望の効果を付与できることが知見された。ヒドロキシアパタイトを安定化効果を得る必要量以上の量で添加すると、ポリマーの機械的特性に正の効果を付与できることも知見された。

【0008】ある種の無機添加剤は、線状交互ポリケト



3

ンポリマーの物理的特性を改良し得ることは公知であると言われている。例えば、機械的特性（例えば、衝撃強度または曲げ弾性率）を改良するために、セラミック、ガラス繊維またはマイカを添加することが提案されてきた。難燃剤として、ホウ酸亜鉛若しくはホウ酸バリウムまたは、炭酸アルカリ土類金属塩を添加することも提案されてきた。しかしながら、熔融安定性に対する本発明の無機化合物の正の効果は、新規で且つ驚くべきものであり、触媒活性を有することが多い金属及び金属化合物がポリマーを不安定にすることがしばしば知られている場合にもこのような効果が知見された。

【0009】従って本発明は、一酸化炭素と少なくとも1種のエチレン性不飽和化合物との線状交互ポリマーと、添加剤としてヒドロキシアパタイトとを含むことを特徴とするポリマー組成物に関する。

【0010】本発明の組成物に使用するポリケトンポリマーは線状交互構造のものであり、且つ実質的に不飽和化合物の各分子当たり一酸化炭素を1分子を含む。好適な化合物は、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸またはメタクリル酸及びそのエステルなど）並びに、炭化水素である。ポリケトンポリマーの前駆体としての使用に好適なエチレン性不飽和炭化水素は、20個までの炭素原子、好ましくは10個までの炭素原子を含み得、脂肪族（例えば、エテン及び他の $\alpha$ -オレフィン類（プロペン、1-ブテン、イソブテン、1-ヘキセン、1-オクテン及び1-ドデセンを含む））または、脂肪族分子上に芳香族置換基を有するアリール脂肪族、特にエチレン不飽和の炭素原子上に芳香族置換基を有するアリール脂肪族などである。エチレン性不飽和炭化水素のこの後者の種類としては、スチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-エチルスチレン及び*m*-イソプロピルスチレンなどがある。好ましいポリケトンポリマーは、一酸化炭素とエテンとのコポリマーまたは、一酸化炭素と、エテンと、少なくとも3個の炭素原子の第2のエチレン性不飽和炭化水素、特に $\alpha$ -オレフィン（例えば、プロペンなど）とのターポリマーである。

【0011】好ましいポリケトンターポリマーを本発明のブレンドの主要なポリマー成分として使用する場合、ターポリマー内には第2の炭化水素部分を含む各ユニット毎にエチレン部分を含むユニットが少なくとも2個存在する。好ましくは、第2の炭化水素部分を含むユニットが10個~100個存在する。好ましいポリケトンポリマーは従って、繰返し式：

—[CO—(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)—]<sub>y</sub>—[CO—(G)—]<sub>x</sub>—  
 （式中、Gはエチレン性不飽和を介して重合した少なくとも3個の炭素原子のエチレン性不飽和炭化水素部分で、且つy:xの比の値は0.5以下である）によって表される。一酸化炭素とエテンとのコポリマーを本発明のブレンド中で使用する場合、第2の炭化水素はなく、コポリマーはyが0である上記式によって表される。yが0以

4

外である場合、即ちターポリマーを使用する場合、—CO—(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)—ユニット及び—CO—(G)—ユニットがポリマー鎖内全体にわたりランダムに出現し、且つ好ましいy:xの比の値は0.01~0.1の範囲である。ポリマー鎖の末端基または「キャップ」は、どんな材料をポリマーの製造中に配合したか、どのようにポリマーを精製したかに依存する。末端基の性質はポリマーの特性に殆ど影響しないので、ポリマーは大体上述したようなポリマー鎖の式によって表される。

【0012】ゲル浸透クロマトグラフィーによって決定される数平均分子量が1000~200,000、特に中でも数平均分子量が20,000~90,000のポリケトンポリマーが特に重要である。ポリマーの物理的特性は分子量に関係するのみだけでなく、ポリマーがコポリマーであるかまたはターポリマーであるかにも依存し、ターポリマーの場合には存在する第2の炭化水素の種類及び割合にも依存する。本ポリマーの一般的な融点は175℃~300℃であり、より一般的には210℃~270℃である。本ポリマーは、 $\eta$ -クレゾール中60℃で標準キャピラリー粘度測定装置で測定した極限粘度数(LVN)が0.5dl/g~10dl/g、より高粘度には0.8dl/g~4dl/gの範囲である。

【0013】本ポリケトンポリマーの好ましい製造方法は、米国特許第4,843,144号に記載されている。

【0014】本発明の安定化された組成物は、線状交互ポリマーと式： $M_0(P_0)_x(OH)_2$  [式中、Mはバリウム(Ba)、ストロンチウム(Sr)またはカルシウム(Ca)である]のヒドロキシアパタイトとの均質混合物からなる。好ましいヒドロキシアパタイトは、カルシウムヒドロキシアパタイト[Ca<sub>10</sub>(P<sub>0</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>]、即ち天然のリン酸カルシウムであり且つ、骨及び歯の無機質の主構成成分である。これは、フッ化物イオンで容易に置換される表面イオンの豊富な、微粉砕状の、結晶性の非化学量論的材料である。カルシウムヒドロキシアパタイトは、三塩基リン酸カルシウムとも呼称される。

【0015】本発明の組成物中に配合するヒドロキシアパタイトの量は、安定化量を配合し、且つ目標とする用途のための他の重要なポリマー特性に悪影響を与えない限り重要ではない。ヒドロキシアパタイトを、全組成物の0.01~70重量%の量で配合するのが好適である。熔融安定化に必要な正確な量は、種々の因子（例えば、熔融温度、ポリマーのLVN及び他の添加剤の相互作用効果など）に依存する。ヒドロキシアパタイト0.01重量%~5.0重量%を含む組成物は、未安定化ポリマーに対し良好な熔融安定性を示す。ヒドロキシアパタイト0.01重量%~1.0重量%を含む組成物は好ましい熔融安定性を示し、ヒドロキシアパタイト0.01重量%~0.5重量%を含む組成物が好ましい。

【0016】本発明の組成物のさらに好都合な点は、ヒドロキシアパタイトの使用量が多くなっても、熔融安定化された強化及びフィラー入りのポリマー組成物が提供





5

できるということである。ポリマーを無機フィラーで強化すると、通常強靱であるがそれ程高価でない製品が得られるので魅力的であるが、往々にして純粋なポリマーが有している溶融加工問題を悪化させる不都合な点もある。従って、機械的特性を改良するために本ポリケトンポリマーに、マイカまたは炭酸カルシウムを充填することが提案されてきたが、この試みは架橋を促進させるようでもあり、このため溶融安定性を低下させ、フィラー入りのポリケトン組成物の加工特性を制限してしまう。驚くべきことに、フィラーとしてヒドロキシアパタイトを含む組成物は、加工時の粘度レベルが、一般に使用されるフィラーを充填した組成物の通常レベルよりも低く、しかもこのような市販のフィラーを充填した組成物の機械的特性と少なくとも等しい機械的特性を示した。

【0017】従って、好ましい実施態様により、本発明は、フィラーとしてヒドロキシアパタイトを全組成物の15~45容量%、好ましくは5~30容量%の量で配合する組成物に関する。重量ベースでは、ヒドロキシアパタイトの量はその大きな密度のため50重量%以上となる。フィラーとしてヒドロキシアパタイトを、全組成物の10~70重量%、好ましくは30~50重量%の量で配合するのが好適である。

【0018】本発明の組成物がさらに、1種以上の無機安定化化合物または有機金属安定化化合物を含むとき、より良好に安定化した結果が得られることが知見された。このような化合物(類)は、全組成物の0.001~10重量%の量で配合するのが好ましい。追加の安定化化合物は、アルミン酸亜鉛、アルミナヒドロゲルまたはその分解生成物、亜クロム酸銅及びメルカプトベンズイミダゾールから選択されるのが好適である。

【0019】追加の安定化化合物がアルミン酸亜鉛である場合、全組成物の0.01~5重量%、特に0.05~0.5重量%の量で配合するのが好ましい。通常、ヒドロキシアパタイト対アルミン酸亜鉛の重量比が1:3~3:1であると、許容可能な結果となり、重量比1:2~2:1が好ましく、約1:1が最も好ましい。

【0020】安定化混合物のアルミン酸亜鉛成分は、亜鉛塩とアルミニウム塩との強塩基性溶液から水酸化亜鉛と水酸化アルミニウムとの共沈によって例示的に製造される。亜鉛、アルミニウム及び酸素の化合物(chemical combination)である。化合した沈澱物を乾燥し、時に応じ焼成する。得られる生成物は種々の組成の化合した酸化物及び/または水酸化物材料であり、これは沈澱物の形成に使用する溶液中の亜鉛とアルミニウムの割合を定性的に反映する。アルミン酸亜鉛は、一般に式 $ZnO \cdot Al_2O_3$ 、または $ZnO \cdot Al_2O_3$ である。

【0021】一般的な製造法に於いては、亜鉛塩とアルミニウム塩(例えば、硝酸塩として)との水性混合物を、アンモニア、アンモニウム塩(例えば、炭酸アンモニウム)または水酸化ナトリウムを配合して塩基性とし

6

た水溶液に添加する。得られる沈澱物を濾過して回収し、次いで約100℃(例えば、110℃~120℃)の温度で乾燥させる。時に応じ500℃ぐらいの高温で焼成することによって乾燥を完了するのも有用である。アルミン酸亜鉛中の亜鉛とアルミニウムの割合は、沈澱物の形成に使用する溶液中の亜鉛イオンとアルミニウムイオンの相対濃度を变化させることによって定性的に制御できる。本発明の組成物中、安定剤として有用なアルミン酸亜鉛は、 $ZnO : Al_2O_3$ のモル比が1:0.25~1:8が好適である。 $ZnO : Al_2O_3$ のモル比が1:0.5~1:6.5のアルミン酸亜鉛が好ましい。

【0022】もう1つの実施態様に於いては、安定化混合物中の追加の成分は、アルミナヒドロゲルまたはアルミニウムを含むその分解生成物である。最終組成物中に存在するアルミニウムの種類の形態は、アルミニウムヒドロゲルと混合するポリマー中の水分の度合いを含む種々の因子、組成物が水分に暴露されたかどうか(湿度の高い環境と接触するなど)並びに、何度の温度で何回組成物が熱加工されたかに依存する。アルミナヒドロゲルは、老化すると、水分を失い、ヒドロゲルが変換し、アルミニウムヒドロゲル部分と酸化アルミニウム部分との混合物を含む種類におそらく変化したような結晶相を形成する。高温に於いては、アルミナヒドロゲルの熱分解が起き得、アルミニウムヒドロキシル部分及び酸化アルミニウム部分を含む種類となるものと考えられる。アルミニウムの種類は大体変換型と見ることができ、本明細書中「分解生成物」という用語は、アルミナヒドロゲル変換物の任意の型から得られるアルミニウムを含む有する種類を表すものとして使用する。

【0023】本発明で使用するアルミナヒドロゲルは、式 $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ (式中、 $0 < n < 10$ である)によって表され得る。これらのヒドロゲルは、1種以上のアルミニウム塩の水溶液を好適な酸性または塩基性の材料または溶液で滴定し、アルミナゲルを沈澱させることによって製造し得る。米国特許第3,124,418号、同第3,520,654号及び同第4,154,812号では、純粋なアルミナヒドロゲルの製造方法を開示しているが、これらは本発明中に参照として含まれる。

【0024】アルミナヒドロゲルは、酸性アルミニウム塩(例えば、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム若しくは塩化アルミニウムなど)を水溶液中、塩基性沈澱化剤(例えば、水酸化ナトリウム若しくはアンモニア水など)で滴定することによって、またはアルミン酸アルカリ金属塩(例えば、アルミン酸ナトリウム若しくはアルミン酸カリウムなど)を水溶液中で酸性沈澱化剤(例えば、塩酸若しくは硝酸など)で滴定することによって製造し得る。アルミニウム含有溶液のpHを5.5~10.0の間に調節すると、水酸化アルミニウム及び水和した酸化アルミニウムとしてアルミニウムが沈澱する。

【0025】本発明の範囲内で使用し得るアルミナヒド



7

ロゲルとしては、水酸化アルミニウム（例えば、ギブス石（gibbsiteまたは、hydrargillite）〔 $\alpha$ -アルミナ三水和物、 $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub>若しくは $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・3H<sub>2</sub>O〕、パイヤライト〔 $\beta$ -アルミナ三水和物、 $\beta$ -Al(OH)<sub>3</sub>若しくは $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・3H<sub>2</sub>O〕及びノルドストラングナイト〔新しい $\beta$ -Al(OH)<sub>3</sub>〕など〕が挙げられる。「アルミナヒドロゲルまたはその分解生成物」の種類に含まれるものとしては、ペーム石〔 $\alpha$ -アルミナ三水和物、AlO(OH)若しくは $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・H<sub>2</sub>O〕及びダイアスポア〔 $\beta$ -アルミナ三水和物、AlO(OH)若しくは $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・H<sub>2</sub>O〕を含む酸化アルミニウムの水酸化物が挙げられる。コランダム（ $\alpha$ -アルミナ、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）も「アルミナヒドロゲルまたはその分解生成物」の範囲内に含まれる。

【0026】パイヤライト、ギブス石、ペーム石及び/またはその混合物は、本発明書中で使用するのに好ましいヒドロゲルであり、パイヤライトは特に好ましい。

【0027】アルミナヒドロゲルまたはアルミニウムを含むその分解生成物、好ましくは水酸化アルミニウム（例えば、パイヤライトなど）は、全組成物の0.01~10重量%の量で配合するのが好適であり、全組成物の0.05

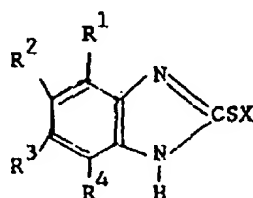
~2.0重量%の量で配合するのが好ましい。

【0028】第3の実施態様に於いては、安定化混合物の追加成分は、亜クロム酸銅、即ち式CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>で表される銅、クロム及び酸素の化合物である。亜クロム酸銅は、実質的に水に不溶な黒灰色~黒色の結晶性材料である。亜クロム酸銅は、例えば、クロム酸銅CuCrO<sub>4</sub>を加熱することによって、またはクロム酸銅アンモニウム(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cu(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を分解することによって製造し得る。亜クロム酸銅は好適には、全組成物の0.001重量%~0.5重量%の量で配合し得る。亜クロム酸銅を全組成物の0.01~0.05重量%含む組成物が好ましく、特に0.001~0.005重量%を含む組成物が好ましい。

【0029】第4の実施態様に於いては、追加の安定化化合物はメルカプトベンズイミダゾールである。メルカプトベンズイミダゾールは、メルカプト-1,3-ベンゾジアゾールまたはメルカプトベンゾグリオキサリンとして公知であるが、2-メルカプトベンズイミダゾールの式：

【0030】

【化1】



【0031】（式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は各々、独立的に水素原子または、炭素原子1~4個の低級アルキル基であり、Xは水素原子、アルカリ金属またはアンモニウムである）によって表され得る。上記式の化合物の互変

8

異性体も好適である。特に2-メルカプトベンズイミダゾール（式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びXは各々Hである）及び、メチル-2-メルカプトベンズイミダゾール（式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>の少なくとも1つがメチルであり且つ、XはHである）が好ましい。

【0032】メルカプトベンズイミダゾールは、全組成物の0.001~0.1重量%の量で配合するのが好適である。全組成物の0.001~0.05重量%のメルカプトベンズイミダゾールを含む組成物が好ましい。

【0033】本発明は、一酸化炭素と少なくとも1種のエチレン性不飽和化合物との線状交互ポリマーと、添加剤としてのヒドロキシアパタイトとの均質混合物を形成することを含むことを特徴とする上記定義の組成物の製造方法にも関する。均質混合物は、ポリマーと微粉碎形状の安定剤をドライブレンドし、次いで混合物を熱プレスまたは押出すことを含む任意の好適な方法を使用して形成し得る。組成物は、熔融混合装置中で組成物をブレンドすることによっても製造し得る。あるいは、ヒドロキシアパタイトを反応体と共に重合反応容器に入れるかまたは、ペレット化前の反応器中の生成物スラリーに添加し得る。

【0034】本発明の組成物は、他の添加剤（例えば、酸化防止剤、染料、フィラー若しくは強化剤、難燃剤、離型剤、着色剤及び、ポリマーの加工性若しくは得られるブレンドの特性を改良するために設計された他の材料など）も含み得る。このような添加剤は、ポリケトンとヒドロキシアパタイトとのブレンド前、ブレンド時、またはブレンド後に添加する。これらの添加剤を配合すると、所与の応用毎にヒドロキシアパタイトの最適レベルが変化することもあり得る。

【0035】例えば、押出または射出成形などの方法によって本組成物を、シート、フィルム、板及び成型品に加工する。本発明の組成物は、特に高温が使われるような多段溶融/結晶化サイクルによって物品を製造するのに有用である。このような応用の例としては、強靱で且つ柔軟な包装用途、自動車用の内外部品、繊維（糸、タイヤコード及び織物）、並びに種々の材料のコーティングに有用な物品の製造が挙げられる。

【0036】本発明は、以下の非限定的な実施例によってさらに説明される。

【0037】

【実施例】以下の実施例に於いては、以下の成分を使用した。

【0038】ポリマーA：一酸化炭素とエテンとプロペンとの線状交互ターポリマーで、融点は220℃、 $\eta$ -クレゾール中60℃で測定したLVNは1.8dl/gであった。ターポリマーは、2種類の慣用の市販の添加剤（UV安定剤として立体障害フェノールを0.5重量%及び、滑剤としてエチレンとアクリル酸とのコポリマーを0.5重量%）を含んでいた。



9

【0039】ポリマーB：一酸化炭素とエテンとプロペンとの線状交互ターポリマーで、融点は220℃、 $\eta$ -クレゾール中60℃で測定したLVNは1.08dl/gであった。ターポリマーは、ポリマーAと同一の2種の添加剤を同量含んでいた。

【0040】ポリマーC：一酸化炭素とエテンとプロペンとの線状交互ターポリマーで、融点は220℃、 $\eta$ -クレゾール中60℃で測定したLVNは1.52dl/gであった。ターポリマーは、2種類の慣用の添加剤（ポリマーA及びBで使用した同一のUV安定剤0.2重量%並びに、滑剤としてグリセロールモノステアレート0.2重量%）を含んでいた。

【0041】カルシウムヒドロキシアパタイト：式 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ （Ca:Pの理論モル比の値は1.67）は市販品を使用した。

【0042】アルミン酸亜鉛は、工業用の硝酸亜鉛と硝酸アルミニウムとの水溶液を、pH7.5に緩衝化した炭酸アンモニウムの水溶液と混合することによって製造し、50℃に保持した。得られる沈澱物を濾過して回収し、洗浄し、ほぼ110℃で乾燥させ、次いで500℃で焼成した。\*20

表 1

カルシウムヒドロキシアパタイト (ppm)	粘度 (Pa.-sec)	
	0分	10分
0	965	4820
41	965	3300
410	965	3600
2,500	965	3437
10,000	965	2475

カルシウムヒドロキシアパタイトを41ppmの濃度で添加すると、純粋なポリマー対照物に対し、10分後、31%も溶融相のポリマー粘度が下がった。カルシウムヒドロキシアパタイトを410ppm含むサンプルも、10分後、対照サンプルに対し低い粘度を示した。濃度を高くすると、粘度上昇を制限することに於いてはより効果があった。※

表 2

カルシウムヒドロキシアパタイト (重量%)	粘度 (Pa.-sec.)		
	0分	10分	28分
0	80	150	1400
0.5	80	85	300
1.0	80	85	250
5.0	80	84	210

この結果は、カルシウムヒドロキシアパタイトを添加すると、安定剤を使用しないと起きてしまう粘度上昇を低減し得ることを示している。この結果は、実施例1で示しているサンプルよりも、対照サンプルに対しより顕著な粘度の低下を示している。これは、本実施例に於いては、LVNが低く且つ低分子量のポリマーを使用したためである。

10

\*得られるアルミン酸亜鉛の $\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比は1:5.73であった。アルミン酸亜鉛のプラズマ発光分光測定により、本材料は、Al 44重量%、Zn 9.3重量%及びNa 0.001重量%を含んでいることが知見された。

【0043】パイヤライト（アルミナ三水和物）、亜クロム酸銅及び2-メルカプトベンズイミダゾールは市販品を使用した。

#### 【0044】実施例1

ポリマーAの一部を0.25mm（60メッシュ）の粒子に粉碎し、次いでカルシウムヒドロキシアパタイトと5分間パウダーミックスした。種々の濃度のカルシウムヒドロキシアパタイトを含むサンプルを、表1に示すように製造した。サンプルを、150rpm、熔融温度230℃～260℃で、30mm押出機で配合した。各サンプルの粘度を、275℃、周波数1Hzで操作する平行板レオメーターで溶融状態で経時測定した。表1に、最初の溶融粘度と10分後の溶融粘度を列記する。商業的に加工する際には、ポリマーは通常10分未満は溶融相にある。

#### 【0045】

#### 30※ 【0046】実施例2

ポリマーBの一部を使用して、実施例1の記載と同一方法によって同一のカルシウムヒドロキシアパタイトの種々の濃度を含む試験サンプルを調製した。表2に、最初の溶融粘度と、10分後及び28分後の粘度を列挙する。

#### 【0047】

#### 【0048】実施例3

実施例1に記載したポリケトンターポリマー及びサンプルを、シールしたパン容器を使用して、示差走査熱量計（DSC）で測定した。パン及び内容物をサンプルが溶融するまで、通常20℃/分の制御速度で加熱した。パン及び内容物を、サンプルが固化または部分的に結晶化するまで冷却した。次いでサンプルを275℃に加熱し、その



11

温度で10分間保持し、次いで再び冷却した。275℃に温度を保持することは、商業的な熔融加工操作では一般的である。サンプルの第1及び第2の結晶化熱 ( $HC_1$  及び  $HC_2$ )

12

\* $HC_2$ ) を、DSCを使用してカロリー/グラムの単位で測定した。各サンプル毎に  $HC_1$  及び  $HC_2$  の値を表3に示す。  
【0049】

表 3

ヒドロキシアパタイト (ppm)	$HC_1$ (cal/g)	$HC_2$ (cal/g)	$HC_2/HC_1$
0	16.5	10.8	0.65
41	17.1	12.9	0.75
410	—	—	0.85
2,500	16.7	15.4	0.92
10,000	17.2	16.3	0.95

通常、安定化ポリマーの結晶化熱は、未安定化ポリマーの対応する値よりも大きい。しかしながら安定化ポリマーの結晶化熱は、繰り返しの加熱/冷却サイクルによって減少した。結晶化熱はポリマーの結晶化度の量の指標として有用である。加熱中にポリマーが劣化すると、冷却時に結晶化を阻害する。所与サンプルの  $HC_2$  対  $HC_1$  の比の値は、2回の加熱サイクルでも保持された結晶化度の尺度として使用できる。ポリマーが理想的な熔融安定性を示す場合(核形成の影響は無いものと仮定する)、この比の値は1である。各サンプル毎の  $HC_2/HC_1$  比は、表3に示す通りである。

【0050】  $HC_2/HC_1$  比は、カルシウムヒドロキシアパタイトが少量(41ppm)であっても、第2の加熱/冷却サイクル中でも保持された結晶化度の量 (amount of crystallinity) がかなり増加したことを示している。濃度が高いほど、結晶化度を保持するのにより効果的であった。

## 【0051】実施例4

実施例1で記載した方法により押出したニブを一晩乾燥させ、次いで配合したサンプル片を45g射出成形機で、厚さ0.76mmのブランクに成形した。このブランクをオー

※ブランク試験にかけた。

【0052】試験ブランクを125℃に保持したオープン中に置いた。定期的に試験ブランクを取り出し、180度の角度に曲げた。ブランクが割れたら、脆さ(または破損)に対する時間を、時間の関数として測定した。総てのサンプルが約10日間で破損し、このことはオープン老化試験では、カルシウムヒドロキシアパタイトは明らかな効果がないことを示している。

## 20 【0053】実施例5

フィラー入り配合物を、ポリマーBと3種類の異なるフィラー(カルシウムヒドロキシアパタイト、炭酸カルシウム及びマイカ)を用いて製造した。製造したブレンド物を表4に示す。

【0054】ブレンド物を、100rpm、熔融温度250℃で操作する30mm共回転二軸スクリー押出機で配合した。各サンプルの粘度を、周波数1Hz、275℃で操作する平行板レオメーターで熔融状態で経時測定した。表4に、最初の熔融粘度、各10分及び28分後の粘度並びに、28分後の熔融粘度対最初の粘度の比の値を列記する。

【0055】

【表1】

表 4

フィラー	ポリケトン 重量%(容量%)	フィラー 重量%(容量%)	粘度(Pa·sec)			粘度比
			0分	10分	28分	
なし	100 (100)	0 (0)	63	113	1030	16
カルシウムヒドロキシアパタイト	77 (90)	23 (10)	225	380	1080	4.8
カルシウムヒドロキシアパタイト	60 (80)	40 (20)	1230	2450	8960	7.3
炭酸カルシウム	64 (80)	36 (20)	500	1200	73,410	147
マイカ	62 (80)	38 (20)	2250	7510	52,630	23

【0056】ソリッドフィラーをポリケトンポリマーに添加すると、フィラー入り配合物の熔融状態での粘度が固有に上昇する。このように、28分後の熔融粘度対最初の熔融粘度の比の値は、種々のフィラーをポリケトンポリマーに添加するときに発生する粘度上昇の相対尺度と

なる。

【0057】これらのレオメーターデータに基づいて判断すると、カルシウムヒドロキシアパタイトを充填した配合物は、他のフィラー入り配合物に対し優秀な熔融安定性を示した。カルシウムヒドロキシアパタイトのみを





充填した配合物は、純粋なポリケトンポリマーの粘度よりも小さい粘度比となり、安定化したことを示している。炭酸カルシウム及びマイカ（両方とも市販のフィラー）を充填した配合物の粘度比は非常に大きく、熔融状態に於いて不安定であることを示している。

#### 【0058】実施例6

ブレンド後、実施例5のブレンド片を、25トン射出成型機でブランクに成形した。成形片を試験まで乾燥剤上で保存した。機械的試験を、「乾燥成形」片で実施した。\*

表 5

\*機械的試験の結果を表5に示す。

【0059】機械的試験の結果から、カルシウムヒドロキシアパタイトはポリケトンポリマー用のフィラーとして合格であり、一般の市販フィラー（例えば、炭酸カルシウム及びマイカなど）で作成したものと匹敵し得る特性を有するフィラー入り配合物を提供できることを示している。

【0060】

【表2】

フィラー	ポリケトン wt%(vol%)	フィラー wt%(vol%)	曲げ弾性率 (MPa)	曲げ強度 (MPa)	引張強度 (MPa)	伸び (%)	両値単位	
							Izod (m.kg/s)	Gardner (cm.kg)
なし	100(100)	0 (0)	1788	83.85	62.95	88	10.51	145
カルシウムヒドロキシアパタイト	77( 90)	23(10)	2227	88.81	52.47	14	7.14	7
カルシウムヒドロキシアパタイト	60( 80)	40(20)	3916	85.30	50.19	5.1	3.21	8.5
炭酸カルシウム	80( 90)	20(10)	2183	67.71	53.92	27	5.81	47
炭酸カルシウム	64( 80)	36(20)	2772	69.88	46.08	17	3.83	22
マイカ	78( 90)	22(10)	3874	69.08	61.16	11	5.01	9
マイカ	62( 80)	38(20)	5854	81.77	63.02	3.5	3.22	6

#### 【0061】実施例7

ポリマーAの一部を粉砕して0.25mmの粒子とし、次いでカルシウムヒドロキシアパタイト及び/またはアルミニウム酸亜鉛と5分間パウダーミックスした。種々の濃度のカルシウムヒドロキシアパタイト及び/またはアルミニウム酸亜鉛を含むサンプルを、表6に示すように製造した。サンプルを、60~100rpm、熔融温度230~250℃で操作する※

※19mm一軸スクリー押出機で配合した。各サンプルの粘度を、275℃で操作した平行板レオメーターで熔融状態で経時測定した。表6に、最初の熔融粘度と、10分及び28分後の粘度を列記する。商業的な加工条件に於いては、ポリマーは一般的に10分以内の熔融状態にある。

【0062】

表 6

カルシウムヒドロキシ アパタイト(重量%)	アルミニウム酸亜鉛 (重量%)	粘度 (Pa.-sec)		
		0分	10分	28分
0	0	965	4820	12,500
0.25	0	965	3437	9,000
0.05	0.05	965	2833	8,876
0.10	0.05	965	3779	10,430
0.05	0.10	965	2781	8,361
0.10	0.10	965	2798	9,417

この結果は、2種類の安定剤を組み合わせると、カルシウムヒドロキシアパタイトを単独で添加するよりも一般的により効果的であることを示している。特にカルシウムヒドロキシアパタイトの濃度が低いと、本試験及び使用した配合方法を用いたポリケトンに於いてより効果的であった。配合した安定剤は全部で0.25重量%未満

で、これは低い濃度が効果的であることを示している。

#### 【0063】実施例8

実施例7に記載したサンプルを、実施例3に記載した方法に従って、示差走査熱量計 (DSC) で測定した。

【0064】各サンプル毎の $BC_2/BC_1$ 比を表7に示す。

【0065】

表 7



15	16
カルシウムヒドロキシアパタイト (重量%)	アルミニ酸亜鉛 (重量%)
0	0
0.25	0
0.05	0.05
0.10	0.05
0.05	0.10
0.10	0.10

HC<sub>2</sub>/HC<sub>1</sub>

.65

.92

.71

.78

.70

.78

HC<sub>2</sub>/HC<sub>1</sub>比は、カルシウムヒドロキシアパタイト及びアルミニ酸亜鉛が少量（各0.05重量%）でも、第2の加熱/冷却サイクルの間でも保持された結晶化度の量がかなり増加したことを示している。カルシウムヒドロキシアパタイト単独では、結晶性を保持するのに最も効果的であったが、この結果は、他の試験で使用した量（0.10～0.20重量%）よりも高い添加量（0.25重量%）で得られたものである。

## 10\*【0066】実施例9

ポリマーAの一部を粉碎して0.25mmの粒子とし、次いでカルシウムヒドロキシアパタイト及び/またはアルミニ酸亜鉛と空素下で一晩混転した。各サンプルの粘度を、275℃で操作した平行板レオメーターで溶融状態で経時測定した。表8に、最初の溶融粘度と、10分及び28分後の粘度を列記する。

## \*【0067】

表8

カルシウムヒドロキシアパタイト (重量%)	アルミニ酸亜鉛 (重量%)	粘度 (Pa.-sec)		
		0分	10分	28分
0	0	965	8678	25,330
1.0	0	965	3681	10,570
0	0.1	965	5926	17,620
0	1.0	965	3036	9,532
0.5	0.5	965	3103	8,744

この結果は、カルシウムヒドロキシアパタイト及びアルミニ酸亜鉛は両方とも、個々にポリケトンポリマーに添加すると、添加しない場合に発生する粘度上昇をかなり低減し得ることを示している。2種類の安定剤を組み合わせると、個々に添加するよりもっと効果的である。

## 【0068】実施例10

ポリマーBの一部を粉碎して0.25mmの粒子とし、次いでカルシウムヒドロキシアパタイト及び/またはバイヤラ※

※イトと5分間パウダーミックスした。種々の濃度のカルシウムヒドロキシアパタイト及び/またはバイヤライトを含むサンプルを表9に示すように製造した。サンプルを60～100rpm、230～250℃の溶融粘度で操作する19mm一軸スクリュウ押出機で配合した。各サンプルの粘度を、275℃で操作した平行板レオメーターで溶融状態で経時測定した。表9に、最初の溶融粘度と、10分及び28分後の粘度を列記する。

## 【0069】

表9

カルシウムヒドロキシアパタイト (重量%)	バイヤライト (重量%)	粘度 (Pa.-sec)		
		0分	10分	28分
0	0	90	154	1398
0.5	0	90	90	284
1.0	0	90	90	245
5.0	0	90	90	225
1.0	0.5	90	90	214

純粋なポリケトンと比較して、安定化した各サンプルの粘度は、少なくとも10分間比較的一定であった。28分後には、ポリケトンポリマーの粘度はかなり上昇したが、安定化したサンプルの粘度はより低いレベルで保持していた。カルシウムヒドロキシアパタイトとバイヤライトとを組み合わせると、最良に粘度制御できた。

50

## 【0070】実施例11

実施例10を、より高いLVNであるポリマーCを使用して繰り返した。表10に、最初の溶融粘度と、10分及び28分後の粘度を列記する。

## 【0071】



表10

カルシウムヒドロキシ アパタイト (重量%)	バイヤライト (重量%)	粘度 (Pa.-sec)		
		0分	10分	28分
0	0	419	5248	30,140
0	0.05	419	4109	23,430
0	0.5	419	3145	18,030
0.1	0	419	3936	22,870
0.05	0.05	419	3293	16,970

この結果は、両方の安定剤は、サンプルの粘度をポリ  
ケトンポリマー単独よりもかなり低いレベルに保持した  
ことを示している。0.05重量%のカルシウムヒドロキシ  
アパタイトと0.05重量%バイヤライトとを組み合わせる  
と、0.1重量%のカルシウムヒドロキシアパタイト単独及  
び0.05重量%のバイヤライト単独の10分後の値よりもか  
なりよく粘度制御できた。組み合わせることにより、0.\*

10\*5重量%のバイヤライトを混合した28分後のデータよりも  
より効果的であった。

## 【0072】実施例12

実施例10の方法を、ポリマーAと亜クロム酸銅、または  
ヨウ化第1銅（比較用）を使用して繰り返した。表11  
に、最初の溶解粘度と10分後の粘度を列記する。

## 【0073】

表11

カルシウムヒドロキシ アパタイト (重量%)	亜クロム酸銅 (重量%)	ヨウ化第1銅 (重量%)	粘度 (Pa.-sec)	
			0分	10分
0	0	0	965	4820
0.004	0	0	800	3300
0.04	0	0	965	3600
0.25	0	0	965	3437
0	0.005	0	1000	4900
0	0.05	0	1000	5500
0.004	0.005	0	800	3100
0.04	0.005	0	857	4501
0.04	0.05	0	965	4957
0.25	0.05	0	700	3900
0	0	0.006	1600	8500
0.004	0	0.006	2000	13000
0.25	0	0.006	800	4300

少量のカルシウムヒドロキシアパタイトと亜クロム酸  
銅とを組み合わせると（各々、0.004重量%及び0.005重  
量%）、カルシウムヒドロキシアパタイト単独の同量  
（即ち、0.004重量%）を加えたものと最初の溶解粘度の  
安定性は等しいが、10分後ではより安定している。0.25  
重量%のカルシウムヒドロキシアパタイトと0.05重量%の  
亜クロム酸銅を含むサンプルは、最初の溶解粘度をかなり  
下げたが、10分後の安定性は他の幾つかのサンプルより  
も悪かった。これらのような高濃度に於いても、安定  
化混合物の全量はたったの約0.30重量%であり、安定剤  
は比較的少量であった。

【0074】亜クロム酸銅を使用する例とヨウ化第1銅  
を使用する例とを比較するためには、重量ベースよりも  
モルベースで同量を使用するべきである。モルベースで  
は、0.004重量%のカルシウムヒドロキシアパタイト及び  
0.006重量%のヨウ化第1銅の濃度は、0.004重量%のカル  
シウムヒドロキシアパタイト及び0.005重量%の亜クロム

酸銅の濃度と等しい。表11の結果は、カルシウムヒドロ  
キシアパタイトとヨウ化第1銅との組み合わせは、一般  
的にカルシウムヒドロキシアパタイトと亜クロム酸銅と  
の組み合わせよりも効果が少ないことを示している。

【0075】上記実施例は、カルシウムヒドロキシア  
パタイトと亜クロム酸銅とを組み合わせるポリケトンポリ  
マーに添加すると、これらを添加しない場合に発生する  
粘度上昇をかなり低減し得ることを示している。2種類  
の安定剤の特定の組み合わせは、個々にいずれか一方を  
添加するよりもさらにずっと効果的である。ある金属  
（例えば、銅など）は、往々にしてポリマーの安定性には  
好ましくない影響を与えることがある。カルシウムヒ  
ドロキシアパタイトと亜クロム酸銅との組み合わせで得  
られた結果は、特にカルシウムヒドロキシアパタイトと  
ヨウ化第1銅との組み合わせから得られた結果からみて  
予想外であった。

## 【0076】実施例13



実施例12で記載したサンプルを、実施例3の方法に従って示差走査熱量計 (DSC) で測定した。各サンプル毎のH\*

\*G<sub>2</sub>/HC<sub>1</sub>比を、表12に示す。

【0077】

表12

カルシウムヒドロキシアパタイト (重量%)	亜クロム酸銅 (重量%)	HC <sub>2</sub> /HC <sub>1</sub>
0	0	0.65
0.004	0	0.75
0.25	0	0.92
0.004	0.05	0.88
0.25	0.05	0.89

HC<sub>2</sub>/HC<sub>1</sub>比は、カルシウムヒドロキシアパタイトと亜クロム酸銅とを組み合わせると、純粋なポリマーに対し、第2の加熱/冷却サイクル中に保持された結晶化度の量をかなり増加させたことを示している。カルシウムヒドロキシアパタイト単独 (0.25重量%) では、結晶化度を保持することに於いて幾らかより効果的である。 ※

※【0078】実施例14

実施例10の方法を、ポリマーAと2-メルカプトベンズイミダゾールを使用して繰り返した。表13に、最初の熔融粘度と10分後の粘度を列記する。

【0079】

表13

カルシウムヒドロキシ アパタイト (重量%)	2-メルカプトベンズ イミダゾール (重量%)	粘度 (Pa.-sec)	
		0分	10分
0	0	900	6500
0.004	0	800	3300
0.041	0	800	3600
0.25	0	965	3437
0	0.005	1400	5400
0	0.045	1300	7200
0.004	0.005	1300	6300
0.041	0.045	1000	6800
0.25	1.00	1000	24,000
1.0	1.00	1100	29,000

0.004重量%~0.04重量%の低い濃度のカルシウムヒドロキシアパタイトと、0.005重量%~0.05重量%の低い濃度の2-メルカプトベンズイミダゾールとを約1:1のモル比で組み合わせると、許容可能な加工性を示す。配合した安定剤は全部で0.10重量%未満で、低い濃度でもその効率性を示している。

【0080】実施例15

実施例14で記載したサンプルを、熱安定性試験用にブラックに成形した。サンプルを、250℃で操作する100トン

プレスで厚さ0.76mmのサンプルブラックに成形した。

【0081】サンプルブラックを、125℃に保持したオープン中に置いた。定期的にサンプルブラックを取り出し、180度の角度に曲げた (即ち、半分に折る)。サンプルブラックが割れたり、破損したら、割れた時の時間を、時間の関数として測定した。これらのオープン老化試験の結果を表14に示す。

【0082】

表14

カルシウムヒドロキシ アパタイト (重量%)	2-メルカプトベンズ イミダゾール (重量%)	オープン寿命 (日)
0	0	9
0.004	0	9
0.041	0	9
0.25	0	9
0	0.005	9
0	0.045	9
0.004	0.005	12





21

0.041  
0.25  
1.0

0.045  
1.00  
1.0

22

12  
19  
18

このデータは、カルシウムヒドロキシアパタイトまたは2-メルカプトベンズイミダゾールのいずれか一方を単独で低濃度で使用しても、ポリケトンポリマーのオープン寿命に殆どまたは全く影響しないことを示している。しかしながら、2種類を、特に高濃度で組み合わせると、純粋なポリマーのオープン寿命をかなり延長できた。

【0083】これらのオープン寿命は、熔融粘度データとバランスがとれていなければならない。カルシウムヒドロキシアパタイト（0.004~0.041重量%）と2-メルカプトベンズイミダゾール（0.005~0.045重量%）とを低濃度で組み合わせると、オープン寿命を延長させ且つ熔融粘度が許容可能となった。

#### 【0084】実施例16

比較のために、ポリマーAを2-メルカプトベンズイミダゾールと2種類の他の成分（本発明のものではない）、20 亜リン酸及び臭化カリウムと混合した。4種類のサン

ルを製造した。

#### 【0085】

(1) 1.0重量% 2-メルカプトベンズイミダゾール

(2) 0.25重量% 亜リン酸

(3) 1.0重量% 2-メルカプトベンズイミダゾール+

10 0.25重量%亜リン酸

(4) 0.25重量% 亜リン酸 + 1.0重量% 臭化カリウ

ム

加熱すると、4つのサンプル総てがひどく架橋し、熔融レオロジーの分析ができなかった。結果として、これらの4種類の添加剤（組み合わせ）は、ポリケトンポリマー用の添加剤としては不合格であることが解った。

【0086】上記結果から、カルシウムヒドロキシアパタイトと2-メルカプトベンズイミダゾールとを低レベルで組み合わせてポリケトンポリマーに添加すると、熔融粘度とオープン寿命とのバランスの取れたポリマーを製造し得る。

#### フロントページの続き

(31)優先権主張番号 612059

(32)優先日 1990年11月13日

(33)優先権主張国 米国 (US)

(31)優先権主張番号 692758

(32)優先日 1991年4月29日

(33)優先権主張国 米国 (US)

(31)優先権主張番号 703067

(32)優先日 1991年5月20日

(33)優先権主張国 米国 (US)

(72)発明者 ジェイムズ・ハロルド・コウカー・ジュニア

アメリカ合衆国、テキサス・77339、キングウッド、サイカモア・レーン・1411

(72)発明者 リン・ヘンリー・スラー

アメリカ合衆国、テキサス・77070、ヒューストン、サイプリスウッド・ドライブ・11911

(72)発明者 ジョウジフ・マイケル・マシヤドウ

アメリカ合衆国、テキサス・77469、リッチモンド、レン・メドウ・ロード・2315



⑫ 公表特許公報(A)

平5-504371

⑬ 公表 平成5年(1993)7月8日

⑭ Int. Cl.<sup>8</sup>

C 08 L 73/00  
C 08 K 5/04  
5/16

⑮ 識別記号

L Q Q

⑯ 庁内整理番号

9167-4 J

⑰ 審査請求 未請求

予備審査請求 未請求

⑱ 部門(区分) 3(3)

(全 8 頁)

⑲ 発明の名称 エチレン/一酸化炭素共重合体の組成物

⑳ 特 願 平4-501782

㉑ 出 願 平3(1991)12月4日

㉒ 翻訳文提出日 平4(1992)7月31日

㉓ 国際出願 PCT/NL91/00248

㉔ 国際公開番号 WO92/10524

㉕ 国際公開日 平4(1992)6月25日

優先権主張 ㉖ 1990年12月5日 ㉗ オランダ(NL) ㉘ 9002666

㉙ 発 明 者 ドウ・ハース、ヤコブ・レーン オランダ6235ペーエル・メールセン、フロート・ベルヘム12番  
デルト

㉚ 発 明 者 レイド、フアレリー・メルフィ オランダ6212エーペー・マーストリヒト、オブセルフアンテンウエ  
レ・クリステイ ツヒ75番

㉛ 出 願 人 デーエスエム・ナムローゼ・フ オランダ6411ターエー・ヘールレン、ヘット・オーフェルローン1  
エンノートシヤツブ 番

㉜ 代 理 人 弁理士 青 山 茂 外1名

㉝ 指 定 国 A T(広域特許), B E(広域特許), C A, C H(広域特許), D E(広域特許), D K(広域特許), E S(広域特許), F R(広域特許), G B(広域特許), G R(広域特許), I T(広域特許), J P, L U(広域特許), M C(広域特許), N L(広域特許), S E(広域特許), U S

請 求 の 範 囲

1. 第1成分としてのエチレン/一酸化炭素共重合体および第2成分からなる組成物であって、第2成分が、ベンズアルデヒド、ニトロベンゼン、ベンジルアルコール、アニソール、シクロヘキサノン、シクロヘキサノール、γ-ブチrolakタム、ジメチルフタレート、N,N-ジメチルアセトアミド、フェニルヒドラジン、o-ジクロロベンゼン、カプロラクタム、フェノール、ピリジン、安息香酸、ギ酸、N-メチルピロリジノン、アニリン、フェノキシエタノール、N-メチルイミダゾールおよびこれらの物質の2種またはそれ以上の混合物からなる群から選択されることを特徴とする組成物。

2. 第2成分が、フェノール、ピリジン、安息香酸、ギ酸、N-メチルピロリジノン、アニリン、フェノキシエタノール、N-メチルイミダゾールおよびこれらの物質の2種またはそれ以上の混合物、40~45%(wt)フェノールと60~55%(wt)ベンズアルデヒドとの混合物および25~35%(wt)カプロラクタムと75~85%

(wt)フェノールとの混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項1記載の組成物。

3. 第2成分が、安息香酸、ギ酸、N-メチルピロリジノン、アニリン、フェノキシエタノール、N-メチルイミダゾールおよびこれらの物質の2種またはそれ以上の混合物、40~45%(wt)フェノールと60~55%(wt)ベンズアルデヒドとの混合物および25~35%(wt)カプロラクタムと75~85%(wt)フェノールとの混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項2記載の組成物。

4. 第2成分が安息香酸およびギ酸からなる群から選択されることを特徴とする請求項3記載の組成物。

5. 請求項1~4のいずれか1項に記載の組成物から製造された物品。

6. 実施例に記載および/または説明された組成物またはそれによって製造された物品。



エチレン/一酸化炭素共重合体の組成物

本発明は、第1成分としてのエチレン/一酸化炭素共重合体および第2成分からなる組成物に関する。

第2成分が共重合体の溶媒であるような溶液状の組成物は欧州特許出願公開第360,368号から公知である。そこには、如何にして、この溶液を紡糸してファイバーを形成し、次いで溶媒を除去する処理に付し、溶媒を含まない状態で最後に延伸して、高強度・高弾性率のファイバーを得るかが記載されている。上記の出願に記載されている共重合体の溶媒は、m-クレゾール、ヘキサフルオロイソプロパノールおよびその混合物である。これらの溶媒が不利な点は、その毒性が非常に高いことである。このことは、例えば、m-クレゾールでは5 ppmであるように、それらのMAC値が低いことから明らかである。その上、ヘキサフルオロイソプロパノールが

ール、γ-ブチロラクトン、ジメチルフタレート、N,N-ジメチルアセトアミド、フェニルヒドラジン、o-ジクロロベンゼン、カプロラクタム、フェノール、ビリジン、安息香酸、ギ酸、N-メチルピロリジノン、アニリン、フェノキシエタノール、N-メチルミダゾールおよびこれらの物質の2種またはそれ以上の混合物からなる群から選択される組成物は、CO共重合体の融点以下で良好に加工できることが見出された。

CO共重合体とは、オレフィン性不飽和モノマー単位および一酸化炭素単位に由来する単位で交互に構成された交互共重合体を意味する。それゆえ、各成分の占有率は50モル%である。これは、このような共重合体においてCO単位が取り得る最大の占有率でもある。本発明の範囲内では、共重合体の少なくとも48モル%がCO単位からなる場合についても、交互共重合体という。使用されるオレフィン性不飽和モノマーは、例えば、エチレン、またはエチレンと他のアルケン、好ましくはプロピレンもしくはオクタンとの混合物、あるいはエチレンと別のオレフィン性不飽和モノマーとの混合

さらに不利な点は、価格が非常に高く、この物質の利用可能性が限られていることである。このことは、エチレン/一酸化炭素共重合体の溶媒として工業的規模で使用する上で重大な障害となり、経済的にも全く興味が無い。さらに、従来、エチレン/一酸化炭素共重合体用として当該分野で公知の唯一の溶媒は2-クロロフェノールおよび3-クロロフェノールである。

エチレン/一酸化炭素共重合体は、以下ではCO共重合体と呼ぶが、一般に、その融点付近の温度ですでに熱分解を示すので、CO共重合体の溶融物から物品を製造することは限られた規模でしか可能でない。他方、この重合体の融点より充分に低い温度では、熱分解のおそれがなく、適当な組成物、例えばこの重合体の溶媒からCO共重合体製の物品を製造することができる。加工性が良好なCO共重合体の組成物の利用可能性はCO共重合体の加工および応用の可能性を實質的に拡大する。

ここで、第2成分が、ベンズアルデヒド、ニトロベンゼン、ベンジルアルコール、アニソール、シクロヘキサノン、シクロヘキサノ

物でよい。オレフィン性不飽和モノマーとしてエチレンだけを使用したCO共重合体は、他の不飽和モノマーまたは混合物が存在するものより高い最高257℃までの融点を有する。従って、CO共重合体から製造された製品の用途が高い耐熱性を必要とする場合には、これらの共重合体は好ましい。このような等級のCO共重合体の製造法は、それ自体、例えば欧州特許出願公開第121,965号および第239,145号から公知である。

適当で加工性が良好な組成物は、いずれにしても、公知の成形技術を用いてCO共重合体の融点以下で加工して所望の形状のCO共重合体含有物品を形成することができるという要求を満足する。このためには、一般に、第2成分はCO共重合体と共に、成形が容易であり、好ましくは均質で、本質的には単一相の組成物を形成する必要がある。このような組成物は、第2成分中で膨潤した共重合体の性質を有し、例えば、本来は乾燥した共重合体粉末を第2成分と必要なら高温で均質に混合することによって形成される。このことは、融点以下では成形が困難な乾燥粉末を、重合体の融点以下でも



所望の形状を与えることができる膨潤した粉末粒子の成形可能な塊に硬化させる。ここで、第2成分の存在によって、膨潤した粉末粒子が確實に良好な靱性を示し、これは第2成分を除去した後でも保持される。このような技術は、それ自体、例えば、欧州特許出願公開第292,074号から公知である。加工性が適当であるためには、組成物が膨潤した共重合体の形態を有すれば、その少なくとも20% (wt) は第2成分でなければならず、好ましくは、その少なくとも50% (wt) は第2成分からなる。膨潤した重合体の形態の組成物は、ペースト押出法やラム押出法および常温成形や熱間成形技術などの固体成形技術によって成形することができる。上記のように、C O 共重合体に対して、それを膨潤させるのに充分な親和性を示す第2成分であるが、大気圧下、第2成分の融点と、1. C O 共重合体の融点および2. 第2成分の沸点のうち低い方との間の温度でC O 共重合体が均質な溶液を形成できない第2成分を、以下では膨潤剤と呼ぶ。一般に、2種またはそれ以上の膨潤剤の混合物は、2種の溶媒の混合物がやはり一般的には溶媒であるのと同様に、やはり膨

混合物および25~35% (wt) カプロラクタムと75~85% (wt) フェノールとの混合物からなる群から選択することが好ましい。これらの共通の特性は、それらがC O 共重合体の溶媒であることである。

これらの溶液中におけるC O 共重合体の濃度は広い範囲内で様々な値をとりうる。C O 共重合体の濃度が0.5% (wt) 以下の組成物だけから、溶媒を含まない物品を製造できることが見いだされたが、このような物品は、結集が不充分であるので、さらに加工することができない。従って、本発明の組成物におけるC O 共重合体の濃度は少なくとも0.5% (wt) であることが好ましい。経済的な観点から、C O 共重合体の濃度が低い、例えば、2% (wt) 以下の組成物は、比較的多量の溶媒を含有するので、それほど興味深くない。このような組成物を使用しながら、C O 共重合体からなる物品を製造する場合には、これらの溶媒を除去して、さらに加工しなければならない。従って、C O 共重合体の濃度が少なくとも2% (wt) の溶液を使用することが好ましく、濃度が少なくとも5% (wt) であれば、より

調剤である。溶媒と膨潤剤との混合物の挙動は、選択された組合せおよび混合物中における2種の物質の割合に強く依存する。限られた範囲の割合でのみ、このような混合物は溶媒であることが見いだされ、大抵の場合、このような混合物は膨潤剤のように挙動する。

膨潤した共重合体の形態のC O 共重合体組成物は、成形部品や大型物品を製造するのに非常に適しているが、少なくとも1つの方向に非常に小さい寸法を有する物品、例えば、ファイバーやテープまたはフィルムなどの製造には、それほど適していない。しかし、C O 共重合体は耐熱性のファイバーやフィルム用として非常に適しており、このような物品は紡糸技術や押出技術によって製造することが好ましい。C O 共重合体の紡糸や押出は、その融点以上での重合体の熱分解と関連して、溶液から行うことが好ましい。そういう訳で、第2成分を、フェノール、ピリジン、安息香酸、ギ酸、N-メチルピロリジノン、アニリン、フェノキシエタノール、N-メチルイミダゾールおよびこれらの物質の2種またはそれ以上の混合物、40~45% (wt) フェノールと60~55% (wt) ベンズアルデヒドとの

好ましい。C O 共重合体の濃度が約50% (wt) までの溶液状の組成物は、依然として、紡糸、流延または押出などの溶液加工技術を用いて、良好に加工することができる。共重合体の濃度が増大するにつれて、組成物の性質は、たとえ溶媒を第2成分として使用しても、溶液の性質から膨潤した重合体の性質へ徐々に変化する。しかし、当業者は、本発明の各組成物に対して最も適した成形技術を選択することができる。

C O 共重合体の溶液は、特に、紡糸、押出、流延などの組成物を成形する方法に使用し、その後で溶媒の除去を行い、しばしば、さらに後の工程、例えば、圧縮や延伸と組合せて使用することができる。このようにして、欧州特許出願公開第380,358号の方法により、C O 共重合体から高弾性率・高引張強度のファイバーが製造される。

上記の溶媒のうちいくつかは、C O 共重合体と共に、ゲル化点以下に冷却すると熱可逆ゲルに変化する溶液状の組成物を形成することが見いだされている。このような重合体溶液の挙動は、それ自体、





# 特表平5-504371 (4)

例えば、ケラー(Keller)およびバーハム(Barham)のプラスチック・アンド・ラバー・インターナショナル(Plastics and Rubber International)[第6巻1号(1981年)、35頁]と、そこに引用された文献から公知である。これらの溶液が熱可逆的にゲル化する挙動によって、それからゲル物品を製造することが可能になる。これらの物品は高度の延伸性によって特徴付けられることが見い出され、延伸の間に、引張強度および弾性率は非常に高い値まで連続的に増大する。重合体組成物から熱可逆的なゲル化によってゲル物品を製造することや、それに伴う高い延伸度は、C O 共重合体以外の数多くの重合体については、例えば、英国特許第2,042,414号、第2,051,667号、欧州特許出願公開105,168号および欧州特許第144,983号から公知である。ゲル物品の製造は、一般に、溶解温度より高い温度で重合体の熱可逆ゲル化溶液を紡糸または押出し、その後で、この溶液からなる物品をゲル化点以下に冷却することによって行う。この方法では、溶媒を完全または部分的に除去することによって、あるいは除去することなく、上記のよう

公知のものを含む多くの溶媒を用いれば、溶媒が液体である事実上どのような温度でもC O 共重合体が溶解することが見い出され、しかも、これら公知の溶媒に対してC O 共重合体が非常に高い親和性を示すことが見い出されている。このことは、低濃度の場合でさえ、溶液の粘度が非常に高いことから明らかである。従って、公知溶媒を使用すれば、低濃度の組成物しか調製することはできず、それゆえ、C O 共重合体の濃度が1〜8%(wt)以上の溶液は、重合体の分子量にも依存するが、公知ではない。C O 共重合体が上記の溶媒に溶解しない温度範囲が存在するので、C O 共重合体および第2成分としてのこれら溶媒からなり、公知溶媒を使用して実現可能な濃度より高濃度の組成物を通常の技術で製造することができる。より高度に濃縮されたこれらの本発明組成物の調製に使用することができるそれ自体公知の方法は、溶媒に溶解させるべき物質の懸濁液を、この物質がまだ溶媒に溶解しない温度で調製し、その後で、この懸濁液の温度を溶解点以上に上昇させることである。この方法では、そうして、対応する濃度の溶液が形成する。他のC O 共重合体用溶

媒に良好な延伸特性を有するゲル物品が形成する。そういう訳で、第2成分を、C O 共重合体と共にゲル化溶液を形成する安息香酸、ギ酸、N-メチルピロリジノン、アニリン、フェノキシエタノール、N-メチルイミダゾールおよびこれらの物質の2種またはそれ以上の混合物、40〜45%(wt)フェノールと60〜65%(wt)ベンゼアルデヒドとの混合物および25〜35%(wt)カプロラクタムと75〜85%(wt)フェノールとの混合物からなる群から選択することが好ましい。

安息香酸およびギ酸をゲル化溶媒として使用することが、特に好ましい。これらは、大部分の公知の膨潤剤や溶媒とは異なって、毒性を有しないか、あるいは単に毒性が非常に低く、従って環境や加工に従事する人々の保護および安全性について最小限の予防措置を取るだけで適用することができるという利点を有する。

本願で取り上げた他の公知溶媒に加えてゲル化溶媒を使用する場合の補足的な利点は、C O 共重合体が、これらの第2成分に対して、その融点よりはるかに高い温度でのみ溶解するという事実である。

溶媒を使用すれば、この手法は使用することができないか、あるいは非常に困難を伴う。重合体を溶媒に添加すると直ちにそれに溶解するが、その後、低濃度でも非常に粘潤な組成物が形成されつつあるからである。さらに重合体を添加すると、もはや均質に分布して溶解することはない。分子量が増大すると、この効果は低濃度でも生じる。

本発明の組成物は、主として、このような組成物に基づいてC O 共重合体から物品を製造することに使用する。従って、本発明は、この組成物をC O 共重合体含有物品の製造に使用することにも関する。

本発明を以下の実施例によって説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。使用したC O 共重合体は一酸化炭素およびエチレンからなる交互共重合体であり、各成分の占有率は50モル%である。これらの共重合体は欧州特許出願公開第239,145号に記載の方法によって合成する。固有粘度(1V)は100℃のm-クレゾール中で測定する。



## 実施例Ⅰ

数多くの物質について、それらがCO共重合体の膨潤剤または溶媒であるかどうかを判定するための実験を行う。このために、ある量の固有粘度9.9 dl/gの粉末状CO共重合体を、調べるべき物質4 mlを入れたガラスビーカーに毎回室温で添加する。共重合体の量は組成物中におけるその占有率が2% (wt) になるように選択する。絶えず攪拌しながら、その全体を真空雰囲気中で、かなりの効果が生じるまで、ただし、この物質の沸点未満の温度で加熱する。第1群の物質を使用すれば、共重合体と物質との間に相互作用は存在しないことが見い出されている。第2群に属する物質では、重合体粉末は、その膨潤状態において重合体および物質の原体積の少なくとも10%を占めるまでは、明確に目視可能な膨潤を示すことが見い出されている。膨潤した重合体に加えて、非吸収液体が吸着する。攪拌せずに冷却した後、膨潤した重合体は自ら非吸収液体から分離するので、2つの層が明確に目視できる。膨潤した重合体の体積は、依然として全体積の少なくとも10%である。第3群の物質では、

この物質が室温ですでに液体である場合には直接的に、あるいは、

この物質をその融点以上に加熱して液体になれば直ちに、共重合体は溶解して透明な均質溶液を形成することが見い出されている。第4群の物質では、共重合体は、液体物質および共重合体粉末の混合物を、ある温度、すなわち溶解温度以上に加熱して初めて溶解することが見い出されている。実際的には溶解温度と一致するゲル化点以下に溶液を冷却すると、ゲル物品が形成する。表1には、上記の4群について、膨潤も溶解も起こらない場合には記号「-」で、膨潤が起こる場合には記号「0」で、室温以上かつ物質の融点以上のどの温度でも、共重合体がそれに溶解する場合には記号「x」で、共重合体および物質の混合物に対する明確な溶解温度が存在する場合には記号「+」で順番に表す。なお、混合物を使用する場合、各成分の量は重量%で示す。

表1

物質	相互作用
アセトン	-
トルエン	-
n-ブタノール	-
クロロホルム	-
ジメチルホルムアミド	-
アセトニトリル	-
ベンゼン	-
1,4-ジオキサン	-
酢酸アミル	-
無水酢酸	-
酢酸	-
ベンズアルデヒド	0
ニトロベンゼン	0
ベンジルアルコール	0
アニソール	0
シクロヘキサノン	0
シクロヘキサノール	0
γ-ブチロラクトン	0
フタル酸ジメチル	0
N,N-ジメチルアセトアミド	0
フェニルヒドラジン	0
o-ジクロロベンゼン	0
カプロラクタム	0
45/55 フェノール/ピリジン	0
50/50 γ-ブチロラクトン/シクロヘキサノン	0
50/50 γ-ブチロラクトン/アニソール	0
40/60 γ-ブチロラクトン/アニソール	0
30/70 γ-ブチロラクトン/ベンズアルデヒド	0
45/55 シクロヘキサノン/ベンジルアルコール	0
90/10 2-クロロフェノール/カプロラクタム	0
40/60 ベンズアルデヒド/m-クレゾール	0

溶解温度℃ 融点℃

フェノール	x	43	43
ピリジン	x	<20	-42
安息香酸	+	180	122
ギ酸	-	80	8
N-メチルピロリジノン	+	200	-24
アニリン	+	150	-6
フェノキシエタノール	+	230	11~13
N-メチルイミダゾール	+	110	-6
45/55 フェノール/ベンズアルデヒド	+	84	<35
30/70 カプロラクタム/フェノール	+	175	<35

## 実施例Ⅱ

三角フラスコ中で、固有粘度1.1 dl/gのCO共重合体0.5 gを、アニリン9.5 gと共に、真空雰囲気中で攪拌しながら、150℃に加熱して粘潤な均質溶液を形成する。この溶液を150℃の紡糸容器に移し、圧力をかけて0.5 mmの紡糸口から押出した。こうして形成されたファイバーを25℃の水中で急冷すると、これらのファイバーはゲル化する。アニリンを抽出した後、これらのファイバーを200℃で後延伸に付して巻取る。

## 実施例Ⅲ



特表平5-504371 (6)

フェノール45gおよびベンズアルデヒド55g 混合物に、固有粘度9.9dl/gのCO共重合体4gを添加する。この混合物を、窒素雰囲気中で攪拌しながら、90℃に加熱する。84℃で、重合体は溶解する。この溶液を絶えず攪拌しながら90℃で10分間放置することによって均質化する。次いで、この溶液をガラス皿中に注ぎ入れ、室温に冷却すると、硬質ゲルが形成する。蒸発処理によって溶媒を除去すると、自立性のフィルムが残る。

実施例IV

固有粘度9.9dl/gのCO共重合体10gを、三角フラスコ中で、フェノール90gと混合する。絶えず攪拌しながら、この混合物を窒素雰囲気下で50℃に加熱する。この結果、粘稠な均質溶液が形成する。室温に冷却すると、この溶液は溶媒の結晶化によって固化する。昇華でフェノールを除去することによって、非常に多孔質の構造体を得る。

実施例V

固有粘度9.9dl/gのCO共重合体5gを、シクロヘキサノン

フラスコに入れた安息香酸50gと室温で混合する。絶えず攪拌しながら、この混合物を窒素雰囲気下で200℃に加熱する。180℃で、重合体は溶融した安息香酸に溶解する。15分後、溶液を130℃のロール上に注ぎ出すことによって、厚さ0.3mmの均一なフィルムを得る。室温に冷却した後、このフィルムを、アセトンを使用した抽出処理に付すことによって、多孔質フィルムを得る。

実施例VI

安息香酸を、真空中、室温で昇華することによって除去すること以外は、実施例VIを繰り返すことによって、非常に多孔質の軟質フィルムを得る。

実施例VII

実施例VIIの条件下で、安息香酸300g中における固有粘度9.9dl/lのCO-エチレン共重合体25gの溶液を調製する。この溶液を200℃で10分間攪拌することによって均質化した後、この溶液を、プランジャーおよび紡糸口を備えた調製の紡糸容器に移す。この溶液を室温のアセトン槽中へ直径0.25mmの紡糸口から紡糸

95gと混合する。攪拌しながら、この混合物を窒素雰囲気下で150℃に加熱する。この結果、非常に膨潤した重合体が形成する。この混合物を室温に冷却し、膨潤した重合体を溶媒から濾過によって取り出す。シクロヘキサノンを含む膨潤した重合体を、25バーで150℃の型中で圧縮して、製膜フィルムを形成する。蒸発処理によって溶媒を除去すると、自立性のフィルムが残る。

実施例VIII

固有粘度9.9dl/gのCO共重合体2.5gを、液体窒素中で、安息香酸2.5gと混合して、均質な分散液を形成する。液体窒素を蒸発させると、粉末状の均質な混合物が残る。この混合物を、調製の容器中で、窒素雰囲気中、210℃に加熱する。この工程の間に、この混合物は均質な溶液に変化する。この溶液に圧力をかけて直径1mmの丸孔から押出す。この方法では、さらに処理するのに適した均質なゲルファイバーを得る。

実施例IX

固有粘度9.8dl/gのCO-エチレン共重合体2.5gを、三角フ

ラスコで、白いファイバーが形成する。紡糸口とアセトン槽中の液体表面との距離は20mmである。安息香酸を抽出した後、ファイバーを220℃で8倍に延伸する。延伸したファイバーの引張強度は0.8GPaであり、ヤング率は1.8GPaである。

実施例X

固有粘度9.9dl/gのCO-エチレン共重合体4gを、絶えず攪拌しながら、窒素雰囲気中で、ギ酸96gに溶解する。約80℃で、共重合体は溶解する。攪拌を中止し、この溶液を均質化するために、95℃で15分間放置する。この溶液を直径0.5mmの丸い紡糸口から紡糸して、ファイバーを形成する。紡糸したファイバーを20℃の水槽に通すことによって、取り扱い可能なゲルファイバーを形成する。依然としてファイバー中に存在するギ酸は、水を用いて2時間抽出する。抽出後、このフィルムを、窒素雰囲気中、60℃で48時間乾燥させる。乾燥後、ファイバーを220℃で9倍に延伸する。延伸したファイバーの引張強度は1.3GPaであり、弾性率は3.3GPaである。



## 実施例1

絶えず攪拌しながら、固形粘度1.1dl/gのCO共重合体10gを、窒素雰囲気中、ギ酸40gに溶解する。この溶液を98℃で30分間放置することによって均質化する。次いで、この粘稠な溶液を90℃に加熱した2つのロール間で成形してフィルムを形成する。ロール間の開口部の幅は0.1mmである。フィルムを室温に冷却し、水を用いて2時間抽出し、次いで窒素雰囲気中、70℃で48時間乾燥する。得られたフィルムの多孔度は45%である。

エチレン/一酸化炭素共重合体と膨潤剤またはゲル化もしくは非ゲル化増粘として機能する第2成分とからなり、この共重合体の融点以下で通常の成形技術を用いて成形するのに適し、その第2成分がエチレン/一酸化炭素共重合体の組成物の成分としては従来知られていない群から選択される組成物。

## 国際調査報告

PCT/IL 91/00248

1. CLASSIFICATION BY SUBJECT MATTER		Int. Cl. 5 C08G1/02; C08K5/16; C08K5/02; C08K5/04	
2. PRIOR ART		Int. Cl. 5 C08G; C08K; C08L	
3. DISCLOSURE COVERED TO BE RELEVANT			
Category	US, A 4 795 774 (R. G. KLUTTZ) 3 January 1989 see column 4, line 10; claims 1-23	1-2, 5-6	
X	EP, A 0 326 223 (SHELL) 2 August 1989 see page 4, line 4; claims 1-22	1-2, 5-6	
X	WO, A 9 014 453 (STAMICARBON) 29 November 1990 see page 6, line 6; claims 1-23		
A	FR, A 2 292 007 (DU PONT) 19 June 1976		
A	US, A 4 626 310 (R. L. DANFORTH E.A.) 5 December 1989		
A	US, A 4 293 473 (E. F. EASTMAN) 6 October 1981		
A	EP, A 0 360 358 (SHELL) 28 March 1990		
4. OTHER INFORMATION			
Date of the International Search Report		Date of the International Search Report	
18 MARCH 1992		27. 03. 92	
International Searching Authority		Designated Authority	
EUROPEAN PATENT OFFICE		STERN P. R. E.	

PCT/IL 91/00248

5. DISCLOSURE COVERED TO BE RELEVANT		IDENTIFIED FROM THE SECOND SUBJECT	
Category	EP, A 0 326 224 (SHELL) 2 August 1989		





This source has no access directly pertaining to the present document cited in the above-mentioned investigation study report. The questions are all forwarded to the Executive Patent Office EPO of the US. The Executive Patent Office is in no way liable for those particulars which are merely given for the purpose of information. 18/01/82

Project identifier linked to address request	Participation date	Project name	Project start date	Participation date
US-A-4795774	03-01-89	None		
EP-A-0326222	82-02-89	AU-A- JP-A- US-A-	2878828 1879942 4924499	83-08-89 20-11-89 12-02-91
WO-A-8014453	89-11-90	KL-A- AU-A- EP-A-	8901253 5732690 0472630	17-11-90 18-12-90 04-03-92
FR-A-2292007	18-04-76	US-A- CA-A- DE-A, C JP-C- JP-A- JP-B-	8997489 1068026 2563285 1221701 5107404 5805596	14-12-76 11-12-76 25-05-76 28-07-84 28-04-76 17-12-83
US-A-4685310	05-12-89	AU-A- CA-A- EP-A- JP-A-	5233190 2013290 3104905 0180291 2274748	04-10-90 30-08-90 10-10-90 03-10-90 08-11-90
US-A-4293473	06-10-81	JP-B- JP-C- JP-A-	1028791 1643761 57051770	05-04-89 15-02-90 26-03-82
EP-A-0360358	29-03-90	AU-B- AU-A- JP-A- US-A- JP-A-	615338 4180989 2122413 5646258	25-09-91 29-03-90 25-04-90 03-09-91
EP-A-0326224	02-08-89	AU-A- JP-A- US-A-	2978589 3247411 4994513	27-07-89 03-10-89 19-02-91

<sup>2</sup> For more details about this survey, see *Official Journal of the European Patent Office*, No. 11/1978.



(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 G 67/02	N R A	9272-4 J	C 0 8 G 67/02 N R A
C 0 8 F 4/80	M E Z	9363-4 J	C 0 8 F 4/80 M E Z
C 0 8 J 7/00	C E Z	7310-4 F	C 0 8 J 7/00 C E Z
	3 0 1	7310-4 F	3 0 1
D 0 1 F 6/30		7633-3 B	D 0 1 F 6/30
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 28 頁)			

(21) 出願番号 特願平6-519549  
 (86) (22) 出願日 平成6年(1994)2月28日  
 (85) 翻訳文提出日 平成7年(1995)9月1日  
 (86) 国際出願番号 P C T / E P 9 4 / 0 0 5 9 6  
 (87) 国際公開番号 W O 9 4 / 2 0 5 6 2  
 (87) 国際公開日 平成6年(1994)9月15日  
 (31) 優先権主張番号 9 3 0 0 3 7 2  
 (32) 優先日 1993年3月1日  
 (33) 優先権主張国 オランダ (NL)  
 (81) 指定国 E P (A T, B E, C H, D E, D K, E S, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, P T, S E), B R, C A, C N, J P, R U, U A, U S

(71) 出願人 アクゾ ノーベル ナムローゼ フェンノ  
 ートシャップ  
 オランダ国、6824 ビーエム アンヘム、  
 フェルベルウェヒ 76  
 (72) 発明者 ロメルツ、ベルト、ヤン  
 オランダ国、6951 エムデー ディーレ  
 ン、ピーンボームホフ 20  
 (72) 発明者 レイーエナール、ステイーブン、ロベルト  
 オランダ国、6815 ビービー アンヘム、  
 ベルンハルド ツペールスラーン 85  
 (72) 発明者 ホーエンティーン、ゲリット  
 オランダ国、6931 エッチジェー ウェス  
 テルホルト、ヘッセパス 26  
 (74) 代理人 弁理士 松井 光夫

(54) 【発明の名称】 ポリケトンポリマー、ポリケトン製品及びこれらの調製法

(57) 【要約】

本発明は、240℃を超える融点及び0.3~2.5 d l / g の固有粘度を持つ、エテン単位と一酸化炭素単位から成る交互するポリケトンポリマーに関し、ポリマーは、融点を超えて加熱され、そして室温まで冷却された後に、ポリマー中の結晶相の少なくとも40%がα構造を持つように、添加剤なしで安定であることが分かった。好ましくは、そのようなポリマーは、メタノールの存在下、パラジウム錯体含有触媒を使用することにより得られ、そして得られたポリマーはメタノール及び/又は2,4-ペンタンジオン中で洗浄され、そして/又はポリマーに対して不活性である溶媒中で結晶形態に転換される。好ましくは、反応物は、反応器の内容物の下側半分、とりわけ反応器の底部付近又は底部に加えらる。とりわけ、本発明に従うポリマーは、溶融加工により製品を作るために大いに適している。本発明は従って、結晶相の少なくとも40%がα形を持つところのポリケトンポリマーの溶融加工されたフィルム及び繊維、及びそのようなフィルム及び繊維を用いて製造された製品に関する。



## 【特許請求の範囲】

1. 240℃を超える融点及び0.3～2.5dl/gの固有粘度を持つ、一酸化炭素単位とエテン単位から成る交互するポリケトンポリマーにおいて、60秒間少なくとも257℃に加熱し、次いで室温まで冷却した後、純粋なポリマーにおいて結晶相の構造の少なくとも40%が $\alpha$ 形を持つことを特徴とする交互するポリケトンポリマー。

2. 60秒間少なくとも270℃に加熱し、次いで室温まで冷却した後、純粋なポリマーにおいて結晶相の構造の少なくとも40%が $\alpha$ 形を持つことを特徴とする請求項1記載の交互するポリケトンポリマー。

3. 構造の少なくとも65%が $\alpha$ 形を持つことを特徴とする請求項1又は2記載の交互するポリケトンポリマー。

4. 構造の少なくとも90%が $\alpha$ 形を持つことを特徴とする請求項3記載の交互するポリケトンポリマー。

5. ポリマーがメタノールの存在下においてパラジウム錯体含有触媒を用いて作られ、そして得られたポリマーがメタノール及び／又は2,4-ペンタンジオン中で洗浄されることを特徴とする請求項1～4のいずれか一つ

に記載の交互するポリケトンポリマー。

6. ポリマーがメタノールの存在下においてパラジウム錯体含有触媒を用いて作られ、そして得られたポリマーがポリマーに対して不活性な適切な溶媒中に溶解され、そして続いて結晶化されることにより結晶形態に転換されることを特徴とする請求項1～3のいずれか一つに記載の交互するポリケトンポリマー。

7. 触媒及び溶媒の存在下における一酸化炭素とエテンの反応により一酸化炭素単位とエテン単位の交互するポリケトンポリマーを製造する方法において、方法が反応器中の内容物の下側半分に一酸化炭素ガス及びエテンガスを加えることにより実行されることを特徴とする方法。

8. 一酸化炭素ガス及びエテンガスが反応容器の底部付近又は底部に加えられることを特徴とする請求項7記載の方法。

9. 一酸化炭素単位とエテン単位から成る交互するポリケトンポリマーから作ら

2

れる製品において、製品が請求項1～6のいずれか一つのポリマーから作られていることを特徴とする製品。

10. ポリマーの融点より高い温度でポリマーを成形す

ることにより得られる、一酸化炭素単位とエテン単位から成る交互するポリケトンポリマーから作られる製品において、製品が少なくとも265℃の温度で成形されることにより作られ、そして室温までポリマー製品を冷却した後に、結晶相の少なくとも40%が $\alpha$ 形を持つことを特徴とする製品。

11. 製品が少なくとも270℃の温度で成形されることにより作られ、そして室温までポリマー製品を冷却した後に、結晶相の少なくとも40%が $\alpha$ 形を持つことを特徴とする請求項10記載の製品。

12. 製品が少なくとも一つの方向において200 $\mu$ mより小さい寸法を持つことを特徴とする請求項9～11のいずれか一つに記載の製品。

13. 製品が二つの方向において60 $\mu$ mより小さい寸法を持つことを特徴とする請求項12記載の製品。

14. 製品が少なくとも600mN/texの引張強度を持つところの繊維フィラメントであることを特徴とする請求項13記載の製品。

15. 製品が少なくとも5.5N/texの初期モジュラスを持つところの繊維フィラメントであることを特徴

とする請求項13又は14記載の製品。

16. 繊維フィラメントが少なくとも6.9N/texの初期モジュラスを持つことを特徴とする請求項15記載の製品。

17. ポリケトンポリマーを紡糸するための方法において、紡糸されるべきポリマーが請求項1～6のいずれか一つに記載のポリマーであり、かつ繊維がポリマーの融点以上でかつ285℃以下の温度で紡糸されることを特徴とする方法。

18. 請求項12～16のいずれか一つに記載の製品を強化物質として含むところの、自動車タイヤのような強化された機械的ゴム製品。





**【発明の詳細な説明】**ポリケトンポリマー、ポリケトン製品及びこれらの調製法

本発明は、 $240^{\circ}\text{C}$ より高い融点及び $0.3 \sim 2.5 \text{ dl/g}$ の固有粘度を持つ、一酸化炭素単位とエテン単位から成る交互するポリケトンポリマー、その製造法、それから作られた製品、及び溶融加工によりそのような製品を作るための方法に関する。

上記のようなポリマー、製品及び方法は、米国特許第4,892,697号明細書から公知であり、該明細書中において、一酸化炭素及びエテンの交互するコポリマーは $270^{\circ}\text{C}$ に真空下で加熱され、そして成形されてフィルムを形成する。実験の記載中に、ポリマーフィルムが、劣化を減じることを試みて、真空下で作業することにより形成されることが言及されている。

欧州特許第310,171号公報は、一酸化炭素単位とエテン単位から成る交互するポリケトンポリマーを溶融紡糸する方法を開示するが、そのような方法の実行について何等の情報をも提供していない。

欧州特許第360,358号公報は、エテン／一酸化炭素コポリマーから溶融紡糸されたところの繊維を開示している。しかし、ポリマー、その調製法、繊維の製造及び結果についての情報は、全く欠けている。

ポリマーの純粋な形態において、その融点と $285^{\circ}\text{C}$ の

間の温度にさらされると、単に僅かな劣化を受けるか又は全く劣化を受けず、また加えて、溶融加工により製造された製品が非常に好ましい性質を持つであろうような分子構造を持つところの、交互する一酸化炭素単位とエテン単位から成るポリマーが今、発見された。

この交互する一酸化炭素単位とエテン単位のポリマーは、 $240^{\circ}\text{C}$ を超える融点及び $0.3 \sim 2.5 \text{ dl/g}$ の固有粘度値を持ち、そして、少なくとも $257^{\circ}\text{C}$ に60秒間加熱し、次いで室温まで冷却した後に、純粋なポリマーにおいて結晶相の構造の少なくとも40%が $\alpha$ 形を持つことを特徴とする。

ポリケトン-c2の $\alpha$ 形は、ビー・ジェー・ロメーツ (B. J. Lommerts)、イー



、エー．クロップ (E. A. Klop) とジェー．エールツ (J. Aerts) 著、ジャーナル オブ ポリマー サイエンス (Journal of Polymer Science)、パートB、第 31 巻、第 1319～1330 頁、1993 年に開示されている。

請求項の前段に示されたタイプのポリマーは、以下においてポリケトン - c 2 と言われる。本発明のポリマーは、添加剤、例えば安定剤、充填剤等を有利に含むことができるけれども、それがそのような添加剤をどれも含まないとき、そして従って、それがその純粋な形態であるとき、それはその結晶相中に少なくとも 40% の  $\alpha$  構造を示す。ポリマー調製から残存するポリマーに対する異物、例えば残存する触媒又は溶媒が、本明細書中で述べられる純粋なポ

リケトン - c 2 中になお存在し得るけれども、純粋なポリマーという言葉は本明細書中で、添加剤、例えば安定剤又は他のポリマーを含まないところのポリケトン - c 2 を意味する。一般に、そのような物質は、非常に微小な量、即ち 100 ppm より少ない量で存在し、好ましくは、それらは全く存在しない。なんらかの溶媒がポリマー中になお存在し得る。好ましくは、2 重量% より少なく又は 1 重量% より少なく存在し、あるいは全く溶媒が存在しない。

従って、ポリマーは、その純粋な形態において次の方法に従って試験される。結晶相中の  $\alpha$  構造の割合は、純粋なポリマーの X 線分析により測定される。この目的で、二つのホットプレートが、ポリマーが加熱されるべき温度（少なくとも 257℃）を約 5 度超える温度に加熱される。次いで、ポリマーの 5 g が、二つのホットプレートの間で 60 秒間（一度に、あるいは 30 秒間と 30 秒間の間で脱気を可能にするために 30 秒間を二度で）加熱される。該加熱後、ポリマーは空气中で室温まで冷却される。このようにして得られた生成物は、以下に述べる方法で測定されるその X 線パターンを持つ。もし、ポリマーに対する異物、例えば溶媒が存在するなら、調べられるべき物質の X 線パターンが測定され、その後、ポリマーに対する異物の X 線パターンが、調べられるべき物質の X 線パターンからそれ自体公知の方法で差し引かれる。残ったパターンはポリマーのものである。

X 線パターンを述べるために、エッチ．エム．ヒューベ



ル (H. M. Heuvel) 及びアール・フイズマン (R. Huisman) 著「ナイロン6糸のラジアルX線回折計スキャンの記述のための5線モデル (Five-Line Model for the Description of Radial X-Ray Diffractometer Scans of Nylon 6 Yarns)」  
、ジャーナル オブ ポリマー サイエンス (Journal of Polymer Science) :  
ポリマー フィジックス エディッション (Polymer Physics Edition)、第1  
9巻、第121～134頁、1981年において述べられた5線ピアソン (five-line Pearson) VIIモデルが使用される。

次に、ポリマーの結晶部分が $\alpha$ 構造を持つかどうか、そしてもし持つなら、どの程度持つかが調べられる。

本明細書で言われる $\alpha$ 構造は、 $21.43 \sim 21.73$ 度 ( $110$ 反射)、 $25.30 \sim 26.00$ 度 ( $200$ 反射)、及び $30.75 \sim 31.55$ 度 ( $210$ 反射) の範囲で $2\theta$ 値を持つピーク強度から得られる。 $\alpha$ 形を持つ百分率は、 $\alpha$ 及び $\beta$ 構造の $200$ 及び $210$ 反射に対応するピークの下の面積の合計に対して $\alpha$ 構造の $200$ 及び $210$ 反射に対応するピークの下面積の百分率を決定することにより計算され得る。

この $\beta$ 構造は、 $21.50 \sim 21.80$ 度 ( $110$ 反射)、 $21.60 \sim 23.00$ 度 ( $200$ 反射)、及び $28.60 \sim 29.70$ 度 ( $210$ 反射) の範囲内で $2\theta$ 値を持つピーク強度から得られる。

ポリマーの結晶相のより大きい百分率が $\alpha$ 構造を持つとき、それはポリマー製品に加工されるためにより適してい

る。好ましくは、ポリマーの結晶相の少なくとも55%が $\alpha$ 形を持つであろう。より好ましくは少なくとも65%、そして最も好ましくは90%超が $\alpha$ 形を持つであろう。

ポリケトンポリマーが、60秒間少なくとも $270^\circ\text{C}$ に、とりわけ少なくとも $275^\circ\text{C}$ に加熱され、そして室温まで冷却された後、有利には、ポリケトンポリマーは、少なくとも40%、とりわけ少なくとも65%又は90%を超える $\alpha$ 形結晶相構造をなお示す。

この新規なポリマーは、その融点以上に加熱されるとき殆ど劣化を受けず、そ



してそれ故、熔融加工により製品を造るためにおおいに適している。今発見されたポリマーは、その融点以上に加熱され、そして次いで、その熔融状態において、鑄込み、圧縮成形、押出し加工、カレンダー加工、及びポリマー加工分野において公知の他の成形技術により成形されることにより製品に変えられ得る。

$\alpha$  構造が結晶相の少なくとも40%まで示さないところの交互するポリケトン は、その機械的及び他の性質が使用されるべきそのようなポリマーの製品を可能にすべく十分には高くないので、製品に熔融加工するために余り適していないことが分かった。

本発明に従うポリマーは、なかんずく、欧州特許第121,965号公報、欧州特許第181,014号公報、及び欧州特許第391,579号公報中に述べられたようなパラジウム含有触媒の存在下において一酸化炭素とエテンの混合物を重合することにより調製され得る。ポリマーを

調製するための適切な触媒は、パラジウム、ニッケル又はコバルトの金属塩、好ましくはパラジウム塩例えば酢酸パラジウムを、2より小さい $pK_a$ を持つ酸のアニオン及び二座のホスフィンと反応させることにより得られる錯体を包含する。1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン及び1,3-ビス[ジ(2-メトキシフェニル)ホスフィノ]プロパンから選ばれる二座配位子及び該酸のアニオンとしてパラ-トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、又は例えば欧州特許第314,309号公報中に述べられたようなホウ酸誘導体のいずれかを含むそれら触媒が、本発明に従うポリケトン-c2の製造のために特に適することが分かった。

好ましくは、しかし、何らかの強力なブレンシュテッド酸の使用は避けられる。ポリマーを調製することに使用される溶媒がメタノール又は酢酸であるとき、本発明に従う非常に好ましいポリマーが得られる。

重合方法は、1000~7000kPa、更に特には2000~6000kPaの圧力、及び20~120℃、より特には50~100℃の温度で好ましく実行される。反応の速度は圧力を上昇することにより改善され得るけれども、非常に高い圧力での操作はコストの増加に鑑みて余り経済的ではないことが分かる。





もし、エテンと一酸化炭素ガスが反応器中の内容物の下側半分に加えられる方法が使用されるなら、反応収率の重大な改善が見出される。もし、反応物のための入口が反応

器の底部近辺あるいは底部にあるなら、最適な結果が得られる。その方法により、エテンと一酸化炭素ガスの気泡は、反応器中に存在するポリマー及び触媒を含むスラリーを通して渦を巻き、そしてガスは更に、強力な攪拌によりスラリー全体に分配され得る。懸濁物の粘度が高い水準まで増加するけれども、この方法により重合速度の減少が生じないことが分かった。

ポリマー製品の安定性、及びポリマー中の $\alpha$ 構造の量の安定性は、もし、この方法が使用されるなら、明らかに改善されることが分かった。また、得られたポリマーの分子量分布は、ガスが反応器の頂部に、あるいは反応器中の懸濁物の液面のすぐ下にのみ添加されるところの普通の方法と比較して減じられる。更に、ポリマーの分子量は、改善された方法の使用により著しく増加され得る。方法の更なる改善及びそれから得られる利点は、スラリーを通して連続的にエテン及び一酸化炭素を循環することにより得られうる。この目的で、ガス混合物は、反応器の頂部から、例えばポンピングにより除去され、そして続いて反応器の底部に送り込まれる。循環方法において、スラリーを通してポンプ移送される全ガス流量は、重合反応により消費されるガス量の少なくとも5倍であることが好ましい。

反応器中の圧力を維持するために、エテン及び／又は一酸化炭素又は連鎖移動反応を起すガス又は反応混合物に対して不活性なガス又はそれらの混合物が、循環ガス混合物とは別に又は一緒に加えられ得る。反応器中のスラリーを

通過するガスの分散がより良好になればなるほど、上記の改善がより大きくなるであろう。

ポリマーの分子量が0.5 dl/gの固有粘度を超えることを所望するなら、好ましくは、エテンガスの僅かな過剰が使用される。

他の好ましい実施態様において、反応方法は、連続方法として実行される。そ



の実例は、管状反応器手段、ループ式反応器手段、カスケード式連続攪拌槽型反応器、又は他の手段の使用において見出される。もし、反応器の底部付近又は底部にガス入口配管を持つところのカスケード式反応器手段より成る連続方法が使用されるなら、60秒間265℃の温度に加熱されそして室温まで冷却された後に、結晶相中に $\alpha$ 構造の非常に高い割合を含む非常に安定なポリマーが得られることが分かった。

本発明に従うポリマーを調製するための方法の好ましい実施態様によれば、ポリマーがオートクレーブから取出された後、ポリマーから汚染物を除去する最大の可能性がある。この目的で、0～80℃、好ましくは0～40℃のメタノール、あるいは80～140℃、好ましくは80～120℃の2，4-ペンタレンジオンでポリマーは十分に洗浄され得る。あるいは、洗浄剤の組成に依存して、0～120℃の温度においてこれらの化合物の混合物で洗浄され得る。該洗浄液のいずれか一つ又は組合せを使用して数段階の洗浄が実行されるとき、より好ましい結果が更に得られうる。ポリマーが反応から得られた後、直ちに又はもっと

後の時点に、洗浄がなされ得る。

他の方法によれば、ポリマーが洗浄された後、又は洗浄されずに、ポリマーが、ポリマーに対して不活性な適切な媒体、例えばベンジルアルコール又はプロピレンカーボネートから再結晶されるとき、良好な結果が得られる。この方法は、安定性が特定の目的のために所望される程高くもないところの本発明のポリマー物質のため、例えば55%より少ない $\alpha$ 形を持つポリマー物質のためにとりわけ適している。

洗浄及び／又は再結晶の後、あるいはもし、洗浄が行われないなら、反応器から濾過して取り出した後、ポリマーは、好ましくは真空下又は窒素ガス下において乾燥される。ポリマーは、0～80℃、好ましくは0～40℃の温度で有利に乾燥され得る。最適な乾燥温度は乾燥されるべきポリマーの純度に依存することが分かった。

採用されるポリケトン固有粘度は、0.3～2.5 dl/g、より特には0.5～2.3 dl/g、好ましくは0.8～2.0 dl/gである。



$[\eta]$  としてまた示されるポリマーの固有粘度は、下記式

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{spec}}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{t - t_0}{t_0 \cdot c}$$

により決定され、そして従って、流過時間  $t$  と  $t_0$  の比を示し、ここで、 $t_0$  及び  $t$  は、25℃でのキャピラリー粘

度計中における溶媒及びポリマー含有溶液の夫々の流過時間を表す。この決定において  $c$  は、1 デシリットル当りのグラムで表現されたメタ-クレゾール中のポリマー濃度を表す。

先行技術に従うエテン単位と一酸化炭素単位から成る交互するポリケトンに関して、ポリマーの結晶部分の0～100%が $\alpha$ 構造を示すことができるが、該 $\alpha$ 構造（存在する場合）は、ポリマーがその融点以上に加熱された後に冷却されると再び現れない。分子鎖が欠陥を示すとき、ポリマーが室温まで冷却されると $\alpha$ 構造はもはや形成されることが分かった。そのような欠陥は、ポリマーの融点以上に加熱することによるポリマーの劣化から生じ、ここでポリケトン - c 2 の融点は一般に、240℃を超え、そして通常252～260℃の範囲である。従来技術に従うポリマーに関して、そのような劣化は、良好な安定剤が存在してさえ、生ずることが分かった。

殆どの場合に、加熱そして室温までの冷却後にポリマーの軽い劣化があるときに見出されるポリマーの結晶相の好ましくない構造は、 $\beta$ 構造であろう。同様に、鎖の結晶構造は、熔融結晶化した後にそれが $\alpha$ 構造を形成できないように、エテン／一酸化炭素以外の単位、例えばプロペン／一酸化炭素単位の存在により乱されるであろう。本発明に従うポリケトン - c 2 は、ポリマー中に存在するエテン単位の量に基いて計算して2～3%より多いプロペン単位を含まないであろう。ポリマー中のプロペン単位のより多い

量の存在は、ポリマー構造が $\alpha$ 形をもはや殆ど含まないであろうように分子鎖を乱す。

明らかに、ポリマーがその融点以上に加熱されるとき、適切な安定剤の添加は



、生じる劣化を更に少なくするであろう。安定剤、例えば酸化防止剤、酸捕捉剤、何らかの他の適切な安定剤、又はそれらの混合物が添加されたポリマーに関して、ポリマーがその融点を超えて加熱された後、より多くの百分率の結果、 $\alpha$ 形を持つであろう。

一般式 $M_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ に従うもの（ここで、Mはバリウム、ストロンチウム又はカルシウムを表す）、酸化防止剤及び／又は他の酸捕捉剤が安定剤として適切である。

本発明に従うポリマーのための適切な安定剤の例は、少なくとも一つ以上の酸捕捉剤及び／又は一つ以上の酸化防止剤が少量添加されているカルシウムヒドロキシアパタイト（ $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ）である。適切な安定剤の例は、カルシウムヒドロキシアパタイトに加えて、エポキシ化合物のような酸捕捉剤、例えばシェル社（Shell）からのエポン レジン（Epon Resin）DPS-14又はダウケミカル社（Dow Chemical）からのDEN 444のような樹脂、及び／又はヒンダードフェノールの酸化防止剤、例えばイルガノックス（Irganox）1010、エタノックス（Ethanox）330又はエタノックス398；ヒンダードフェノールとホスファイトの組合せ、例えばイルガノックスB 215（チバガイギー社（Ciba-Geigy）製）；又は

ヒンダードフェノール、ホスファイト及びエポキシ化合物の組合せ；アルキル化ジフェニルアミン、例えばユニロイアル ケミカル社（Uniroyal Chemical）からのナウガード（Naugard）445又は芳香族ポリカーボジイミド、例えばレイン ヘミー コーポレーション（Rhein Chemie Corp.）からのスタボキソール（Staboxol）Pを含む。非常に好ましい結果は、0.5～4重量%のカルシウムヒドロキシアパタイト、0～1重量%のイルガノックス B 215、及び0～1重量%のDEN 444の添加により得られうる。

加えて、特定の性質を改善するために、他の補助剤がポリマーに添加され得る。好ましくは、ポリマーは、非重合体物質を10重量%より少なく、より特には5重量%より少なく含む。

本発明に従うポリマーを使用することにより、任意的に安定剤の存在下におい





て、265℃以上の温度でポリマーを成形することにより製品を作ることができ、得られた製品が室温まで冷却された後、ポリマーの結晶相の少なくとも40%が $\alpha$ 形を保有する。好ましくは、製品は270℃以上の温度で熔融加工され、ここで製品が作られたところのポリマーの結晶相の少なくとも40%が $\alpha$ 形を持つ。265℃、より特には270℃の温度にポリマーを加熱することは、とりわけ剪断応力が加えられるとき、結晶化のための存在する何らかのポリマー核を実質上消滅させるであろうことが分かった。これは、とりわけ固体状態における

製品、例えばポリマーから作られた繊維の引張特性に関して有利であることが分かる。

もし、ポリマーが、少なくとも60秒間270℃に加熱された後に、少なくとも80%の $\alpha$ 形を持つなら、最も所望されるポリマーが見出される。ここで、加熱手段は、該温度を5℃超える出発温度を持つ。

本発明に従うポリケトン - c 2 ポリマーは良好な物性を持つ製品に熔融加工され得る故に、ポリマーは少なくとも一つの寸法が非常に小さい大きさである製品に熔融加工されるために特に適している。そのような製品の例は、フィルム、テープ、中空繊維及び繊維を含む。

例えば、強度及びモジュラスに関して、少なくとも一つの方向における寸法が200  $\mu$ mより小さく、また結晶相の少なくとも40%が $\alpha$ 形であるところの熔融加工されたポリケトン - c 2 製品は、より低い百分率の $\alpha$ 構造を持つ製品より明らかに優れていることが分かった。

従って、本発明はまた、少なくとも一つの方向における寸法が200  $\mu$ mより小さく、かつ0.3~2.5 dl/gの固有粘度を持つ、交互する一酸化炭素単位とエテン単位のポリケトンポリマーの製品に関し、ポリマーはその融点以上の温度で成形されることにより得られたものであって、そしてポリマーの結晶相の少なくとも40%が $\alpha$ 形であることを特徴とする。

結晶相の少なくとも40%が $\alpha$ 形であるポリマーから熔融加工されるところの、二つの方向において60  $\mu$ mより



小さい寸法を持つ製品、例えば繊維は、とりわけ重要である。溶融加工により作られるそのような寸法の製品に対する明らかな需要があったけれども、今までそれらを作ることはできなかった。

その融点以上でかつ285℃未満の温度、好ましくは約270℃に適切なポリケトン-c2ポリマーを加熱すること、紡糸ポンプを使用して多数の小さなオリフィスを備えたプレートを通してポリマーを押出すこと、そして任意的に延伸される前又は後に、得られた押出し物を冷却することにより、そのような製品を作ることが今可能である。多くの場合において、 $\alpha$ 構造にあるポリマーの割合が、延伸の結果として $\beta$ 構造にあるポリマーを失って増加するであろう。

延伸された製品は好ましくは、0.2%より小さい伸度において、1.10～26.5 N/tex、より特には3.8～19 N/texの初期モジュラスを持ち、そして250～1500 mN/tex、より特には500～1500 mN/texの引張強度を持つ。好ましい実施態様において、製品は、少なくとも600 mN/texの強度を持つ繊維フィラメントであり、とりわけ少なくとも5.5 N/texあるいは少なくとも6.9 N/texの初期モジュラスを持つ繊維である。

優れた方法は更に、上記方法の実施から得られた製品をその元の長さの少なくとも3倍にまで延伸することにより達成される。延伸は好ましくは、第一延伸段階のために好

ましくは180～250℃の温度に設定されている延伸中の熱伝達媒体を用いて、高められた温度で実行される。得られた製品の融点は、延伸の結果として増加される。任意的な更なる延伸段階のための温度は、更に延伸されるべき製品の融点により決定され、そして好ましくは180℃から延伸されるべき製品の融点マイナス10℃の範囲であろう。最大延伸温度が265℃を超えないことが好ましい。好ましくは、製品は、少なくとも3段階で延伸される。少なくとも5回、そして好ましくは9回より多くポリマーを延伸することにより、工業的用途のために更により良い性質を持つ繊維が得られる。そのような繊維が主として構成されているポリマーの結晶相が分析されるとき、その少なくとも55%、より特には



70%、更により特には80%、及び好ましくは94%を超える量が $\alpha$ -構造を示す。

非常に小さな大きさの一つ又は二つの寸法を持つポリケトン-c 2製品、例えば繊維、フィルム又はテープであって、これら製品が作られるポリマーは全て $\alpha$ 構造を持つところの製品は、自体公知である。そのような製品は、ポリマーがその融点以上の温度に加熱されることなしに、交互するエテン単位と一酸化炭素単位のポリマーを適当な溶媒に溶解することにより作られた。しかし、採用される湿式紡糸又は湿式注型方法は、得られた製品が多く、の主要な工業的利用分野にとって非常に高価であることをもたらすところの支配的な経済性の欠点を伴う。

好ましい性質、例えばゴム及びポリ塩化ビニルに対する

ポリケトン-c 2ポリマーの優れた接着性、及び経済的に有利な製造法の組合せの故に、少なくとも一つの方向において200  $\mu$ mより小さい寸法を持つ本発明に従う製品は、例えば積層品中の、及びより特には柔軟な複合体、なにかんづく機械的ゴム製品、例えば自動車タイヤ、コンベアーベルト及びゴムホース、及び例えば塩化ビニルを含む複合体のための強化物質として使用するためにとりわけ適していることが分かった。強化物質の非常に好ましい価格/性能比はまた、そのように強化された機械的ゴム製品、例えば自動車タイヤの改善された価格/性能比に寄与する。

本発明は、下記の実施例に関して更に説明される。これらの実施例において、引張強度、初期モジュラス (IM) 及び最大モジュラス (MM) は、インストロン (Instron) 型試験機において単一のフィラメントを破壊することにより得られた。単一の破壊されたフィラメントに関してゲージ長さは約100 mmであった。試験伸び速度は、10%/分であった。1988年4月に出版されたASTM D 2256-88中に定義されているような引張強度、伸び及び初期モジュラスは、荷重-伸び曲線から得られた。最大接線モジュラスは、0.2%を超える伸びに関して応力-歪曲線の勾配の最大角度として決定される。延伸速度が示される場合に、100%/分は、延伸が30 mm/分の速度で起ることを意味する。



### 実施例 I

触媒混合物は、室温で、そして連続して振とうすること

により100ミリリットルのメタノール中に36.8mgの酢酸パラジウム(II)、68.8mgの1,3-ビス-ジフェニル-ホスフィノ-プロパン及び63.4mgのパラ-トルエン-スルホン酸を溶解することにより調製された。

交互するポリケトンコポリマーの調製は下記のものであった。即ち、

触媒混合物が、6.4リットルオートクレーブに仕込まれ、その上で、3400ミリリットルのメタノールが加えられた。反応器は、500kPaの窒素圧力及び大気圧とを交互に持つことにより3回フラッシュされた。最後のフラッシングの後、反応器圧力は、一酸化炭素とエテンの混合物(モル比1:1)を加えることにより約4100kPaにされた。次に、反応器内容物は85℃まで加熱され、そして16時間83℃で保持され、その時間の間、攪拌を伴って、一酸化炭素とエテンの間の反応が起った。反応器内圧力は、反応の最初において4730kPa、そしてその終結において約3510kPaであった。反応器中の圧力は、加えられる一酸化炭素とエテン混合物の量を制御することにより調節された。混合物中の一酸化炭素とエテンのモル比は、常に1:1であった。

反応の終結において、反応器の内容物は、約30℃に冷却された。そして、気体シールドが放出された。反応器は、窒素で3回フラッシュされた。そして、その白濁した内容物がビーカーに移され、そして次いで、直ちに濾過された。

フィルター上に残ったフィルターケーキは次に、ほぼ室温のメタノールの約3リットルで洗浄された。次に、フィルターケーキは、約70℃で真空下に乾燥された。乾燥時間は、60時間であった。

ポリマーの一部が、12時間、室温で、エレンマイヤー(Erlenmeyer)中において重量比10でメタノールとポリマーをすすぐことにより、メタノールで再び洗浄された。ポリマーは、フィルター上で脱液され、そして続いて6時間、65℃で真空下に乾燥された。

0.57dl/gの固有粘度及び380kg/m<sup>3</sup>のかさ密度を持つポリケト





ン - c 2 ポリマーの 600 g がこの方法において得られた。

このように得られ、洗浄され、しかし安定化されていないポリケトン - c 2 ポリマーは、二つの 257℃ のホットプレートの間で成形された。次に、成形されたフィルムは、プレートからはずされ、そしてゆっくりと空气中で冷却された。得られた製品は乳白色であり、これは、ポリマーの劣化がないことを示していると考えられる。

得られたフィルムは、120  $\mu$ m の厚みを持っていた。このフィルムは、幅 3 mm、長さ 60 mm の細片に裁断され、それは次いで X 線分析にかけられた。

上記で明示したような X 線分析は、次のピークを与えた。

表 I

ピーク面積比 %	ピーク位置 $^{\circ} 2\theta$	半価幅 $^{\circ} 2\theta$	hkl - $\alpha$		hkl - $\beta$
45.0	20.76	8.10		無定形	
31.0	21.69	0.41		110	
9.4	22.45	0.59			200
3.1	24.68	0.74		111	
6.9	25.71	0.64	200		
2.3	29.30	0.54			210
2.1	31.34	0.94	210		

$\alpha$  形を持つポリマーの結晶相の割合は従って 0.435 であり、それは 43.5% に相当する。

ポリケトン - c 2 細片は、245℃ でそれらの元の長さの約 8 倍に延伸された。得られた製品において測定された引張強度は 620 mN / tex であることが分かり、初期モジュラスは 6.8 N / tex であり、そして破断時の伸びは 14% であった。

製品は変色を受けていなかった。

延伸した繊維の X 線分析は、次のピークを与えた。



表 II

ピーク面積比 %	ピーク位置 ° 2θ	半価幅 ° 2θ	h k l - α		h k l - β
23.0	21.90	9.50		無定形	
48.0	21.61	0.74		110	
2.7	22.46	0.84			200
2.9	24.82	1.83		111	
16.7	25.81	1.17	200		
1.7	29.31	0.89			210
4.8	31.26	1.19	210		

α形を持つポリマーの結晶相の割合は従って0.83であり、それは83%に相当する。

換言すれば、α形を持つ結晶相を持つポリマーの百分率は、延伸の結果として43.5%から83%まで増加した。

#### 実施例II

触媒混合物は、室温でそして連続して振とうすることにより、20ミリリットルのメタノール中に12.8mgの酢酸パラジウム(II)、24.6mgの1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン及び25.0mgのパラ-トルエン-スルホン酸を溶解することにより調製された。

交互するポリケトンコポリマーの調製は下記の通りであった。即ち、

1. 8リットルステンレス鋼製反応器中に、99~100%の酢酸の660gが仕込まれた。次に、攪拌しながら、窒素を使用して500kPaまで反応器中の圧力を上昇す

ること、そして次いで真空にすることを繰返すことにより、存在する酸素が除去された。この手順が二度繰り返された。

触媒溶液が、反応器の真空の助けにより反応器に仕込まれた。次に、反応器内の圧力は、モル比1:1の一酸化炭素とエテンの混合物を加えることにより約2000kPaまで上げられた。反応器内容物は次に80℃に加熱され、その後、圧力が一酸化炭素とエテンの1:1のガス混合物を使用して5400kPaに設



定された。2時間後、反応器圧力は、3800 kPaに減少したことが分かった。そして反応器は冷却された。

過剰な圧力は抜かれた。そして、反応器の内容物は濾過され、そして1リットルの水で洗浄された。次に、フィルター内容物はできる限り多くの水を除去され、そして次に、48時間、50℃で真空下に乾燥された。この方法において、2.3 dl/gの固有粘度を持つポリマーの27 gが得られた。

このポリマーの5.46 gが次に、窒素雰囲気下においてそしてオイルバスを使用することにより206℃で100ミリリットルのプロピレンカーボネート中に溶解された。得られた溶液は、僅かに曇っており、そして灰色がかった／ベージュ色を持っていた。

次に、攪拌しながら、溶液は冷却され、ポリマーの結晶化が生じた。混合物はフィルターを通され、そして200ミリリットルのメタノールがフィルター内容物に加えられた。この混合物は激しく攪拌され、そして次に濾過された。

メタノールを用いたそのような洗浄は、更に2回繰返された。ここで、3回目の洗浄の間に、濾過されることに先立って、ポリマーは約14時間メタノール中にそのままにされた。ポリマーは次いで、11ミリバールの圧力で1時間40℃で乾燥され、そして続いて4時間、40℃で真空下において追加の乾燥を受けた。得られたポリマーは、257℃の融点を持っていた。

この様にして得られた安定化されていないポリマーの一部は次に、5分間、二つの260℃のホットプレートの間で成形された。次に、成形されたフィルムは、プレートからはずされ、そして空気中でゆっくりと冷却された。得られた製品は透明であり、そして非常に淡い茶色がかった／緑色を持っていた。いかなるガス放出もなかったことが分かった。

得られたフィルムは160  $\mu$ mの厚みを持っていた。このフィルムは、幅2 mm、長さ60 mmの細片に裁断され、それは次いでX線分析にかけられた。

上記で明示したようなX線分析は、次のピークを与えた。



表 III

ピーク面積比 %	ピーク位置 ° 2θ	半価幅 ° 2θ	h k l · α		h k l · β
0.77	20.40	7.50		無定形	
0.09	21.66	0.47		110	
0.09	22.04	0.81			200
0.02	24.66	0.92		111	
-- *	-- *	--- *	200		
0.01	29.25	0.60			210
0.01	31.77	0.37	210		

\* 識別できなかったもの

α形を持つポリマーの結晶相の割合は、210反射に相当するピークの下面積に基いて計算して0.50 (α : (α + β)) であった。それ故、これはα構造の50%より成る。このデータから、長い期間、ポリマーの融点を超える温度にさらしてさえ、ポリマーの結晶相の実質的な部分がなおα構造を持っていたことが明らかである。

ポリケトン - c 2 細片は、245℃の温度で延伸された。細片のいくつかはそれらの元の長さの約4.5倍に延伸され、他はそれらの元の長さの約9.5倍に延伸された。4.5倍に延伸された製品について測定された引張強度は、300 mN / t e x であることが分かり、初期モジュラスは2.27 N / t e x であり、そして破断時の伸びは18.4%であった。

9.5倍に延伸された製品について測定された引張強度は、590 mN / t e x であることが分かり、初期モジュ

ラスは8.33 N / t e x であり、そして破断時の伸びは7.2%であった。

製品は透明であり、そして色彩に関しては、事実上透明ないし非常に淡い茶色がかった／緑色であった。

重合の顕微鏡検査は明らかな小球体状構造を示すことに失敗した故に、永続する核は全く存在しないか、又は非常に僅かな量で存在するに過ぎないことが結論





され得る。

4. 5倍に延伸された繊維のX線分析は、次のピークを与えた。

表 IV

ピーク面積比 %	ピーク位置 ° 2θ	半価幅 ° 2θ	hkl - α		hkl - β
0.20	21.29	5.1		無定形	
0.55	21.72	0.4		110	
0.06	22.38	0.1			200
---*	-----*	---*		111	
0.13	25.77	1.7	200		
0.05	29.28	0.5			210
0.02	31.25	0.2	210		

\* 識別できなかったもの

α形を持つポリマーの結晶相の割合は従って0.58で、それは58%に相当する。

10倍に延伸された製品のX線分析は、次のピークを与えた。

表 V

ピーク面積比 %	ピーク位置 ° 2θ	半価幅 ° 2θ	hkl - α		hkl - β
0.20	21.50	5.50		無定形	
0.49	21.80	0.78		110	
0.13	22.25	1.03			200
---*	-----*	---*		111	
0.10	25.84	1.37	200		
0.07	29.36	0.97			210
0.02	31.35	1.17	210		

\* 識別できなかったもの

α形を持つポリマーの結晶相の割合は従って0.38で、それは38%に相



当する。

### 実施例III

#### ポリマーの調製

交互するポリケトンコポリマーの調製は次の通りであった。即ち、

170リットルのステンレス鋼製反応器は、反応器の底部にガス、なかんずくエテン及び一酸化炭素が反応器に加えられる入口を、及びガス循環システムを備えていた。125リットルのメタノール及び1.1dl/gの固有粘度を持つ500gのポリケトン-c2が反応器中に仕込まれた。次に、交互に、窒素を用いて500kPaまで反応器中の圧力を上げること、そして次に、真空にすることにより、存在する酸素が除去された。この手順が3回繰返された。

反応器は、圧力が50kPaとなるように、入口を経て一酸化炭素を加えることにより加圧された。反応器内のこの減圧を用いて、500ミリリットルのトリフルオロエタノール中の0.645gの酢酸パラジウム(II)、1.503gの1,3-ビス-ジフェニルホスフィノ-プロパン及び1.510gのパラ-トルエン-スルホン酸の触媒溶液が加えられた。3.2kgを超えるエテンが入口を経て反応器内に加えられ、そして反応器中の圧力が約1500kPaに上げられるように、一酸化炭素及びエテンが加えられた。反応器内容物は次に、60℃に加熱され、圧力は一酸化炭素及びエテンの1:1のガス混合物を使用して2100kPaに保たれた。この圧力及び温度は、72時間保持された。ガス循環システムを使用することにより、反応器の頂部からのガスは、底部にある入口を経て反応器中にスラリーを通して循環された。1時間当り加えられそして反応された100~150m<sup>3</sup>のガスを含めて、1時間当り17000m<sup>3</sup>が循環された。反応器中の懸濁物の増加した粘度にもかかわらず、反応器における生産性の増加があったことが分かった。

続いて、反応器の内容物は、1mの直径を持つフィルターを用いて濾過され、そして次いで、125リットルのメタノールで洗浄された。フィルターからの生成物は、60℃の温度及び0.10kPaの圧力で約70時間、ナウタ(Nauta)ミキサー中で乾燥された。



# 1. 82 dl/g の固有粘度及び250℃の融点を持つ

約14 kg のポリケトン - c 2 生成物が得られた。ポリマーは22 ppm より少ない量のパラジウムを含んでいた。

## 繊維の調製

このようにして得られ安定化されていないポリマーの一部が次いで、50 kN の力の使用により60秒間二つのホットプレートの間で成形された。ポリマーがホットプレートに加えられたとき、ホットプレートの温度は、試料IIIAのために270℃、そして試料IIIBのために275℃であった。加圧中、ポリマー及びポリマー支持プレートがプレートの熱を吸収するために、プレートは少しの熱を失い、温度降下が約5℃より大きくなかった。次に、成形されたフィルムは、支持プレートからはずされ、そして空气中で冷却された。得られた製品は透明で、かつ澄んだ白色であり、変色は見られなかった。

そのように得られたフィルムは、約100 μm の厚みを持ち、そしていくつかの小さな細片に裁断された。これらの細片は次に、X線分析にかけられた。未延伸形態におけるIIIA試料は、ポリマーの結晶相の67%がα構造を持つことを示した。未延伸形態におけるIIIB試料は、54%がα構造を持つことを示した。

次に、試料は、表VI中にλとして示された延伸比に、225℃の温度で1分当たり100%の初期延伸速度で延伸され、そしてα構造を示す結晶相の百分率がX線分析により決定された。試料IIIAは、8.0のλまで延伸され、そして結晶相の48%がα構造を示した。試料IIIBのフィル

ム細片は、同じ条件で延伸され、結果としてλが5.7であり、かつ得られた繊維の結晶相の63%がα構造を示した。結果は、以下に示される。

表 VI

試料番号	引張強度 [mN/tex]	破断時の伸び [%]	I M [N/tex]
III A	734	9.5	6.5
III A	672	9.6	6.3



#### 実施例IV

##### ポリマーの調製

交互するポリケトンコポリマーの調製は次の通りであった。即ち、

170リットルのステンレス鋼製反応器に、125リットルのメタノール及び1.1dl/gの固有粘度を持つ500gのポリケトン-c2が仕込まれた。反応器は、反応器の底部にガス、なかんずくエテン及び一酸化炭素が反応器に加えられる入口が備えられていた。次に、交互に、窒素を用いて500kPaまで反応器中の圧力を上げること、そして次に、真空にすることにより、存在する酸素が除去された。この手順が3回繰返された。

反応器は、圧力が50kPaとなるように、入口を経て一酸化炭素を加えることにより加圧された。反応器内のこの減圧を用いて、500ミリリットルのトリフルオロエタノール中の0.645gの酢酸パラジウム(II)、1.5

10gの1,3-ビス-ジフェニル-ホスフィノ-プロパン及び1.512gのパラ-トルエン-スルホン酸の触媒溶液が加えられた。1.6kgを超えるエテンが入口を経て反応器内に加えられ、そして反応器中の圧力が約1500kPaに上げられるように、一酸化炭素及びエテンが加えられた。反応器内容物は次に、60℃に加熱され、圧力は一酸化炭素及びエテンの1:1のガス混合物を使用して2100kPaに保たれた。この圧力及び温度は、72時間保持された。反応後、圧力はエテンを使用することにより4時間一定水準に保たれた。その後、ガス入口が閉じられた。

更に65時間後、反応器の内容物は1mの直径を持つフィルターを用いて濾過され、そして次いで、100リットルのメタノールで洗浄された。78.8kgのスラリーが、フィルターから得られた。フィルターからの生成物の約52.5kgが、60℃の温度及び0.15kPaの圧力で約70時間、ナウタミキサー中で乾燥された。1.49dl/gの固有粘度及び253℃の融点を持つ約10.5kgのポリケトン-c2生成物が得られた。得られたポリマーの約20%が $\alpha$ 構造を持っていた。反応器中において、生産量における明らかな増加があったことが分かった。約800分後、1時間当りパラジウムの1グラム当りに得られ





るポリマーのグラム数として示される約400のポリマー生成速度に対応するガス消費が観察された。それ故、形成されたメタノール及びポリマーを含むスラリーの粘度

が著しく増加しても、反応速度は経時的に増加した。約4200分後、約1100のポリマー生成速度に対応するガス消費が観察された。

#### 繊維の調製

このようにして得られ安定化されていないポリマーの一部が次いで、60秒間二つのホットプレート間で成形された。ポリマーがホットプレートに加えられたとき、ホットプレートの温度は、下記の表中に示されている。加圧中、ポリマー及び支持プレートがプレートの熱を吸収するために、プレートは少しの熱を失い、温度降下が約5℃より大きくなかった。次に、成形されたフィルムは支持プレートからはずされ、そして空气中で冷却された。得られた製品は澄んだ白色であり、変色は見られなかった。

そのように得られたフィルムは、以下に示すような線密度を持ついくつかの細片に裁断された。該細片は次いで、X線分析にかけられた。結果は下記に示される。

表 VII

試料番号	出発温度 [℃]	$\alpha$ 形 [%]	線密度 [dtex]
IV	重合されたまま	20	粉末
IV A	260	87	3029
IV B	265	87	2309
IV C	270	89	3057

得られた試料は、それらの物性のために分析された。結

果は次のようである。



表 VII

試料番号	引張強度 [mN/tex]	破断時の伸び [%]	I M [N/tex]	M M [N/tex]
IV A	57	22	1.45	0.80
IV B	55	27	1.30	0.55
IV C	56	27	1.35	0.65

繊維は次いで、示されたような延伸比 $\lambda$ まで1分当り100%の初期延伸比で延伸された。そして延伸された繊維の物性が測定され、そして表IX中に示されている。

表 IX

試料番号	$\lambda$	$\alpha$ 形 [%]	引張強度 [mN/tex]	破断時の伸び [%]	I M [N/tex]	M M [N/tex]
IV A	8.7	87	460	7.8	6.90	9.15
IV A	8.8	82	719	10.9	7.90	7.90
IV B*	9.3	95	373	7.5	5.90	8.50
IV C	8.9	77	520	7.8	7.30	7.45
IV C	8.6	84	605	9.7	6.95	8.30

\* 1分当り120%で延伸されたもの

試料IIIA、B及びCの他の繊維がまた、1分当り250%の初期延伸速度で延伸された。そして延伸された繊維の物性が測定され、そして表Xに示されている。



表 X

試料番号	$\lambda$	$\alpha$ 形 [%]	引張強度 [mN/tex]	破断時の伸び [%]	I M [N/tex]	M M [N/tex]
IV A	8.2	59	768	10.6	8.80	8.20
IV A	8.0	56	668	9.5	8.10	8.10
IV B*	8.2	72	125	5.6	2.20	4.55
IV C	8.3	60	634	10.6	7.05	6.60

\* 1 分 当 り 2 7 5 % で 延 伸 さ れ た も の

試料IIIA及びCの他の繊維が、1 分 当 り 7 0 0 % の 初 期 延 伸 速 度 で 延 伸 さ れ た。  
。そして延伸された繊維の物性が測定され、そして表XIに示されている。

表 XI

試料番号	$\lambda$	$\alpha$ 形 [%]	引張強度 [mN/tex]	破断時の伸び [%]	I M [N/tex]	M M [N/tex]
IV A	8.0	44	573	8.6	7.90	8.95
IV A	8.3	47	555	8.6	6.90	7.40
IV C	7.7	44	644	11.7	6.10	6.40



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. No.

PCT/EP 94/00596

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 5 C08G67/02 D01F6/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 C08G D01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP, A, 0 296 687 (SHELL) 28 December 1988 see claims 1-10; example 1	1
Y	WO, A, 90 14453 (STAMICARBON) 29 November 1990 see page 12, line 10 - page 13, line 9 see page 4, line 35 - page 5, line 18 see page 3, line 13 - line 23	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 May 1994

Date of mailing of the international search report

09.06.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stienon, P





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. l. Application No

PCT/EP 94/00596

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0296687	28-12-88	AU-B- 607232	28-02-91
		AU-A- 1825388	05-01-89
		DE-D- 3887575	17-03-94
		DE-T- 3887575	19-05-94
		JP-A- 1020230	24-01-89
		US-A- 4877861	31-10-89
		US-A- 4933311	12-06-90
WO-A-9014453	29-11-90	NL-A- 8901253	17-12-90
		AU-A- 5733690	18-12-90
		EP-A- 0472630	04-03-92
		JP-T- 4505344	17-09-92
		US-A- 5281692	25-01-94

